

# INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen

Gesamtfakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität

Heidelberg

vorgelegt von

Diplom Physiker Jens Tschritter

aus Hanau

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Juli 2013





# Untersuchung mariner Halogenemissionen im tropischen Atlantik

Gutachter:  
Prof. Dr. Ulrich Platt  
Prof. Dr. Bernd Jähne



# Untersuchung mariner Halogenemissionen im tropischen Atlantik

Aufgrund ihrer hohen Reaktivität haben reaktive Halogenverbindungen (Reactive Halogen Species „RHS“) einen starken Einfluss auf die Chemie unserer Atmosphäre. Der Ozean, welcher weite Teile der Erde bedeckt, stellt potentiell eines der größten RHS-Quellen dar. Eine quantitative Bestimmung der Emissionstärken von RHS ist daher wichtig, um Atmosphärische Chemie-Modelle zu verbessern und um den Einfluss von Halogenen auf die Troposphärenchemie besser zu verstehen. Ziel dieser Arbeit war die Quantifizierung der reaktiven Halogenverbindungen (RHS) Iodmonoxid (IO) und Brommonoxid (BrO) marinen Ursprungs, sowie eine quantitative Zuordnung der bereits bekannten Produktionsmechanismen. Zur Bestimmung der IO und BrO Konzentrationen kam das Verfahren der Differenzieller Optischer Absorptions Spektroskopie (DOAS) zum Einsatz. Hierzu wurden landgestützte MAX-DOAS- und Lang-Pfad-DOAS-Langzeitmessungen auf der Atmosphärenstation der Kap Verde Insel Sao Vicente (CVAO) im Atlantik durchgeführt. Zusätzlich wurden drei Schiffskampagnen mit MAX-DOAS Messungen in dem nahe gelegenen Mauretanischen Auftriebsgebiet unternommen. Mittels der MAX-DOAS-Langzeitstudien konnte ein Jahresgang von Iodmonoxid und Brommonoxid ermittelt werden. Anhand der LP-DOAS-Messungen konnten charakteristische Tagesgänge von Brommonoxid ermittelt werden, welche starke Variationen in den Emissionsraten aufwiesen. Die Schiffsmessungen wurden benutzt, um die landbasierten Messungen in einen globalen ozeanographischen Kontext einzuordnen. Hierdurch konnte gezeigt werden, dass biologische Emissionen von Mikroalgen, welche vermehrt in Küstenregionen und Auftriebsregionen auftreten, die Produktion von BrO und auch von IO erheblich steigern. Auch wurde gezeigt, dass die RHS-Messungen auf der CVAO nicht repräsentativ für den freien Ozean sind, sondern eher Küstenbedingungen gleichen.

## Investigation of marine halogen emissions in the tropical Atlantic

Due to their high reactivity, Reactive Halogen Species „RHS“ have a large influence on the atmospheric chemistry. The ocean covers a large part of the earth's surface and is potentially the largest source of RHS emissions. The determinations of RHS emissions are important to improve atmospheric chemistry models and understand the influence of RHS in tropospheric chemistry. The aim of this thesis is to quantify marine emission rates and production mechanisms of the RHS components iodine monoxide „IO“ and bromine monoxide „BrO“. The IO and BrO concentrations were observed using the Differential Optical Absorption Spectroscopy „DOAS“ method. Therefore land-based MAX-DOAS and Long-Path-DOAS measurements at the Cap Verde atmospheric station on the island Sao Vicente in the Atlantic were carried out. Additionally three ship-campaigns in the neighboring Mauritanian Upwelling region were completed with MAX-DOAS measurements. The long term MAX-DOAS time-series allowed creating a yearly-cycle of bromine monoxid and iodine monoxide.

The Long-Path-DOAS Measurements show characteristic daily cycles for bromine monoxide with high variations from day to day in the emission rates. The results of the ship observations were used to bring the CVAO measurements into a global context. It could be shown that biological emissions from micro-algae (Phytoplankton), which are common in coastal regions, increase significantly the BrO and also the IO emissions. Additionally it could be shown, that the RHS measurements from the CVAO are similar to coastal measurements and not representative for open ocean conditions.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Motivation</b>	<b>1</b>
1.1	Entwicklung der Atmosphäre und deren Zukunft . . . . .	1
1.1.1	Natürliche Entwicklung . . . . .	1
1.1.2	Anthropogene Einflüsse auf die Atmosphäre . . . . .	1
1.1.3	Klimawandel . . . . .	2
<b>2</b>	<b>Atmosphärenchemie</b>	<b>5</b>
2.1	Aufbau der Atmosphäre . . . . .	5
2.2	Ozonchemie . . . . .	6
2.2.1	Stratosphäre Ozonschicht . . . . .	6
2.3	Troposphärische Ozonchemie . . . . .	8
2.3.1	Troposphärische Ozonproduktion durch $\text{NO}_2$ . . . . .	8
2.3.2	Ozonproduktion durch flüchtige organische Verbindungen . . .	8
2.4	Halogenchemie . . . . .	9
2.5	Ozonvernichtung durch Halogenverbindungen in der Stratosphäre . .	9
2.6	Ozonvernichtung durch Halogenverbindungen in der Troposphäre . .	10
<b>3</b>	<b>Halogenquellen</b>	<b>13</b>
3.1	Kontinentale Halogenquellen . . . . .	13
3.2	Der Ozean als Quelle für Halogene . . . . .	14
3.2.1	Größenordnungen mariner Halogenquellen . . . . .	14
3.2.2	Halogenkonzentrationen im Meerwasser . . . . .	14
3.3	Parametrisierung der Mechanismen . . . . .	15
3.3.1	Aerosole . . . . .	15
3.3.2	Meeresbiologie . . . . .	17
3.3.3	Küstenvegetation . . . . .	17
3.3.4	Chemische Zusammensetzung der Luft . . . . .	17
3.3.5	Chemische Zusammensetzung des Meerwassers . . . . .	17
3.3.6	Parametrisierung der Ozeane . . . . .	17
3.4	Freisetzungsmechanismen reaktiver Halogenverbindungen . . . . .	18
3.4.1	RHS Freisetzung aus biologischen Prozessen . . . . .	19
3.4.2	Abiotische Halogenfreisetzung . . . . .	21
3.4.3	Senken für reaktive Halogenverbindungen . . . . .	23
<b>4</b>	<b>Differentielle Optische Absorptions-Spektroskopie - DOAS</b>	<b>25</b>
4.1	Das Lambert-Beer'sche-Gesetz . . . . .	25
4.2	Bestimmung der Lichtweglänge . . . . .	27

<b>5</b>	<b>Instrumentelles</b>	<b>29</b>
5.1	Multi AXiale-DOAS Instrumente . . . . .	30
5.1.1	Komponenten im Einzelnen . . . . .	36
5.1.2	Mini-MAX-DOAS . . . . .	41
5.1.3	Multi-MAX-DOAS . . . . .	44
5.1.4	Mobiles-MAX-DOAS . . . . .	48
5.1.5	MAX-DOAS Schiffsmessungen . . . . .	50
5.1.6	Allgemeines zu den MAX-DOAS Schiffsmessungen . . . . .	50
5.1.7	Theoretische Schiffs Neigungs-Kompensation . . . . .	50
5.2	Instrumente . . . . .	52
5.2.1	Kampagneninstrumente . . . . .	52
5.3	Langpfad-DOAS-Systeme . . . . .	56
5.3.1	Faser-LP-DOAS . . . . .	56
5.3.2	Funktionsweise Faser-Lang-Pfad-DOAS . . . . .	57
<b>6</b>	<b>Messgenauigkeit und Fehlerberechnung</b>	<b>63</b>
6.1	Fehlerquellen bei DOAS-Messungen . . . . .	63
6.1.1	Nachweisgrenze . . . . .	65
<b>7</b>	<b>Datenauswertung</b>	<b>69</b>
7.0.2	MAX-DOAS-Messprinzip . . . . .	73
7.0.3	Spurenstoffprofile . . . . .	75
7.0.4	Einstellen der DOAS-Auswerteparameter . . . . .	76
<b>8</b>	<b>Messungen</b>	<b>87</b>
8.0.5	Das Kap Verden Atmosphären Observatorium „CVAO“ . . . . .	88
8.1	Langzeitmessungen auf der CVAO . . . . .	89
8.1.1	Resultate der Langzeitmessungen . . . . .	90
8.1.2	Vergleich HD-MAX-DOAS IUP Heidelberg mit UEA-LP-DOAS der University of East Anglia (UEA) . . . . .	100
8.1.3	Datenvergleich Iodoxid UEA-LP mit HD-Mini-MAX-DOAS . . . . .	101
8.2	Halogen-Intensiv-Kampagne 2010 „HaloCaVe 2010“ . . . . .	108
8.2.1	HD-Multi-MAX-DOAS . . . . .	108
8.2.2	LP-DOAS . . . . .	110
8.3	Schiffsmessungen . . . . .	118
8.3.1	Messdaten der Poseidon 2007 P348 . . . . .	119
8.3.2	Atalante Februar 2008 . . . . .	123
8.3.3	Poseidon 2010 P399 „DRIVE Kampagne“ . . . . .	127
8.3.4	P399 aller Messdaten im Überblick . . . . .	128
8.3.5	MAX-DOAS Messungen P399 . . . . .	139
<b>9</b>	<b>Diskussion</b>	<b>145</b>
9.0.6	Diskussion CVAO DOAS-Messungen . . . . .	146
9.0.7	Diskussion Schiffs-Messungen . . . . .	149
9.0.8	Vektoranalyse BrO . . . . .	153
9.0.9	Vektoranalyse Iodoxid . . . . .	160

9.1 Einordnung der Kap Verden in eine globale Betrachtung mariner Halogenemissionsstärken . . . . .	166
9.1.1 Schlussfolgerungen . . . . .	169
<b>10 Zusammenfassung</b>	<b>173</b>
<b>11 Ausblick</b>	<b>177</b>
<b>12 Appendix</b>	<b>179</b>
<b>References</b>	<b>189</b>
<b>List of Figures</b>	<b>212</b>
<b>List of Tables</b>	<b>217</b>





# 1 Motivation

## 1.1 Entwicklung der Atmosphäre und deren Zukunft

### 1.1.1 Natürliche Entwicklung

Die Atmosphäre<sup>1</sup> ist Grundlage alles Lebens auf unserem Planeten außerhalb der Ozeane. Sie ist das Resultat gasförmiger Emissionen, welche auf Grund der Erdanziehungskraft nicht in das Weltall entweichen und so einen Gasmantel um die Erde bilden. Ihre Zusammensetzung wird von Emissionen und Depositionen der Gase und den unter ihnen ablaufenden chemischen Reaktionen reguliert.

Signifikante Änderungen der Atmosphäre können einerseits durch große Veränderungen der Emissionen oder Depositionen hervorgerufen werden oder durch recht geringe Änderungen im chemischen Gleichgewicht. So änderte sich die Zusammensetzung unserer Atmosphäre seit der Entstehung der Erde vor etwa 4,6 Milliarden Jahren bis zu ihrer heutigen Zusammensetzung [Brasseur and Solomon (1996)].

Nach dem Ausgasen der Ur-Erde bestand die Atmosphäre aus vulkanischen Gasen, welche sich hauptsächlich aus Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ), Wasserdampf ( $\text{H}_2\text{O}$ ), Stickstoff ( $\text{N}_2$ ) und Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ) zusammensetzten [Kandel (1980)]. Die nächste große atmosphärische Veränderung wurde durch Depositionsprozesse geprägt. Das Abkühlen der Erde erzeugte Regen, welcher Ozeane bildete, in denen sich viel Kohlendioxid  $\text{CO}_2$  und Schwefelwasserstoff lösten. Aus dem Kohlenstoffdioxid bildeten sich schwerlösliche Carbonat-Ionen ( $\text{CO}_3^-$ ), welche mit Calcium Carbonate bildeten, ausfielen und somit der Atmosphäre dauerhaft entzogen wurden.

Durch den nun sehr viel schwächeren Treibhauseffekt kühlte die Erde weiter ab. Der temperatursteigernde und für das Leben wichtige natürliche Treibhauseffekt wird nun hauptsächlich von vulkanischen ( $\text{CO}_2$ )-Emissionen reguliert.

Parallel hierzu entwickelte sich Leben in den Ozeanen. Durch biochemische Reaktionen der ersten Einzeller wurden große Mengen an Sauerstoff emittiert, welche in der Stratosphäre photolysiert und zu Ozon umwandelt werden. Die nun den Erdball umgebende Ozonschicht absorbierte das für Lebewesen schädliche UV-Licht und ermöglichte somit Leben außerhalb der Ozeane.

Dies ist die Grundlage für die Entwicklung höherer Lebewesen und somit auch der Menschheit.

### 1.1.2 Anthropogene Einflüsse auf die Atmosphäre

Mit dem Beginn des industriellen Zeitalters begann auch eine Epoche neuer Emissionsquellen. Während in den vorhergegangenen Zeitaltern das Ausgasen des Erdkerns

---

<sup>1</sup> griechisch: atmos „Dampf, Dunst, Hauch“, sphaira „Kugel“

sowie die biologische Aktivitäten massgeblich die Zusammensetzung der Atmosphäre bestimmt haben, treten nun erstmals auch menschliche Emissionen als maßgebliche atmosphärische Einflußgrößen in Erscheinung.

Die Entdeckung des Ozonlochs durch J. C. Farman [Farman J.C. (1985)], verursacht durch vom Menschen emittierte Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe (FCKW oder engl. CFC), machte klar, dass selbst geringe antropogene<sup>2</sup> Emissionen gravierende Auswirkungen auf das Gleichgewicht unserer Umwelt und speziell der Atmosphäre haben können.

Nur die Einigung der führenden Industrie-Nationen auf den Verzicht der Ozon zerstörenden FCKWs, vereinbart im Montreal-Protokoll (1987), dem bislang entscheidendsten multilateralen Umweltabkommen, konnte eine weitreichende Zerstörung der schützenden Ozonhülle verhindern.

Ermöglicht wurde diese für viele Menschen lebenserhaltende Maßnahme jedoch nur durch die gerade noch rechtzeitig gewonnenen wissenschaftlichen Erkenntnisse über Aufbau und Funktionsweise der Ozonschicht. Die Erforschung der Ozonschicht begann 1867 mit der Entdeckung des Ozon-Moleküls ( $O_3$ ) durch Christian Friedrich Schönbein (1799-1868) [Rubin (2008)]. 1913 entdeckte Charles Fabry (1867-1945) die Ozonschicht und setzte damit einen Meilenstein der Atmosphärenforschung. Die Entwicklung des Dobson-Spektrometers 1924 durch Gordon Dobson (1889-1976) ermöglichte weitere Untersuchungen der Ozonschicht sowie die ersten bodengestützten spektroskopischen Messungen in der Atmosphäre. Die chemischen Zusammenhänge, die zur Bildung dieser Schicht führten, konnte Sydney Capmann 1930 erklären.

Dies zeigt eindrucksvoll, wie wichtig es ist, die chemischen Vorgänge in unserer Atmosphäre zu verstehen, die Quellen und Senken aller beteiligten Reaktanden zu ermitteln und diese auch ständig zu beobachten.

### 1.1.3 Klimawandel

Die nächste große Herausforderung, der sich die Menschheit stellen muss, ist das als „Klimawandel“ bekannte Phänomen, welches den Anstieg der Temperatur durch den antropogen verursachten „Treibhauseffekt“ beschreibt. Dabei wurde der Wärmeverlust der Erde durch Absorption von Infrarotwärmestrahlung in der Atmosphäre verhindert [Jones et al. (1999)]. Da die Hauptursachen des Treibhauseffekts (Anstieg der  $CO_2$ - und Methan-Konzentration in der Atmosphäre) nicht abrupt gestoppt werden können, muss sich die Klimaforschung mit zwei eindringlichen Fragestellungen befassen:

1. Wie kann man dem Treibhauseffekt effektiv entgegenwirken?
2. Welche Auswirkungen wird der Temperaturanstieg auf die Umwelt und speziell auf die Atmosphäre haben?

Um diese Fragen zu beantworten, unterstützt das Bundesministerium für Bildung und Forschung „BMBF“ finanziell eine Vielzahl von Forschungsprojekten. Eines dieser Projekte ist das SOPRAN-Projekt (Surface Ocean Processes in the Anthropocene), in dessen Rahmen diese Arbeit finanziert wurde. Das SOPRAN ist ein

---

<sup>2</sup> griechisch anthropos „Mensch“ und dem Wortstamm gen- „entstehen“ bezeichnet, durch den Menschen Verursacht

Verbundprojekt und besteht aus über 30 Teilprojekten von sechs unterschiedlichen Forschungseinrichtungen. In diesem Verbund werden unterschiedliche Messungen des Ozeans, der Atmosphäre und der Übergangsschicht zwischen Ozean und Atmosphäre vorgenommen, um das Zusammenspiel beider Medien zu beschreiben. Die Bildung und Emission von reaktiven Halogenenverbindungen aus den Ozeanen ist ein Teil dieses Vorhabens und liefert wichtige Erkenntnisse für die gesamte Atmosphärenchemie.



## 2 Atmosphärenchemie

Um ein Modell der chemischen Zusammensetzung unserer Atmosphäre zu erhalten, müssen alle chemischen Stoffe, deren Quellstärken und Quellsenken und deren Wechselwirkungen unter Berücksichtigung der physikalischen Parameter wie Druck, Temperatur und Strahlung, sowie aller Transportprozesse als Gleichungssystem formuliert und simuliert werden. Dies ist auf Grund der Komplexität nur möglich, wenn einige Einflussgrößen zu vernachlässigen sind oder stark vereinfacht werden können. Daher müssen vereinfachte Modelle entwickelt werden, welche nur die wichtigsten systembestimmenden Prozesse und Parameter enthalten. Diese maßgeblichen Parameter und Prozesse gilt es zu ermitteln und anhand von Messungen zu verifizieren. In diesem Kapitel soll ein Überblick der wichtigsten Reaktionszyklen der Halogen- und Atmosphärenchemie gegeben werden.

### 2.1 Aufbau der Atmosphäre

Die Atmosphäre besteht aus mehreren unterschiedlichen Schichten, welche als Sphären bezeichnet werden. Die Einteilung in Sphären ist mit dem atmosphärischen Temperaturverlauf gekoppelt. Mit jeder Änderung des Temperaturgradienten beginnt eine neue Schicht oder Sphäre (siehe Abb. 2.1 links).

- Troposphäre

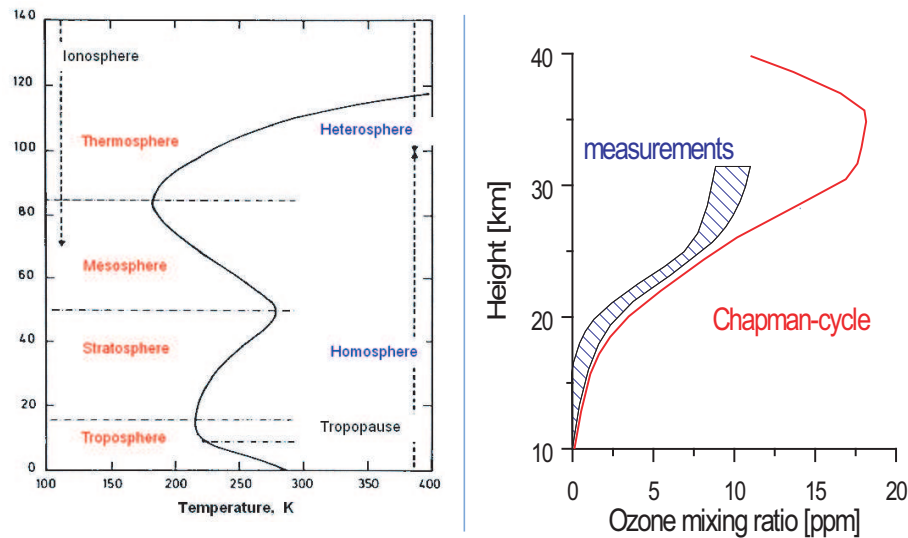
Die Troposphäre ist die unterste Atmosphärenschicht. Sie hat eine durchschnittliche Höhe von etwa 12 km. Ihre größte Ausdehnung hat die Troposphäre am Äquator mit etwa 18 km Höhe, während sie an den Polen nur etwa 8 km misst. Die Troposphäre ist gut durchmischt und wird ihrerseits in mehrere Schichten eingeteilt.

- Als untere Troposphäre oder Grenzschicht bezeichnet man die ersten 1 - 2 km der Atmosphäre.
- Die freie Troposphäre erstreckt sich vom Ende der BL bis zur Tropopause, welche die Stratosphäre von der Troposphäre trennt.

- Stratosphäre

Die Stratosphäre ist im Vergleich zur Troposphäre schlecht durchmischt und reicht von der Tropopause bis etwa 50 km Höhe. Sie wird unterteilt in:

- Tropische Tropopause (TTL), untere, mittlere und obere Stratosphäre [Platt and Stutz (2008)], [Roedel (2000)].



**Abbildung 2.1:** Links: Aufbau der Atmosphäre [Brasseur and Solomon (1996)], Rechts: „Vergleich von gemessenen Ozonprofilen (blau schraffierter Bereich) und Berechnungen aufgrund der Chapman-Reaktion ('zitiert aus: Physik der Atmosphäre II T. Wagner, U. Frieß und U. Platt (Chapman Zyklus), [Röth et al. (1994)]).

## 2.2 Ozonchemie

Ozon ( $O_3$ ) ist eines der wichtigsten atmosphärischen Spurengase. Stratosphärisches Ozon schützt Lebewesen vor kurzweiliger DNA-zersetzender UV-Strahlung. Andererseits ist Ozon ein starkes Oxidationsmittel und zersetzt viele chemische Verbindungen, darunter auch viele Schadstoffe. Es ist deshalb an Reinigungsprozessen beteiligt. In der Troposphäre gehört Ozon zu den Treibhausgasen und beeinflusst somit auch das Klima. Aufgrund seiner für den menschlichen Organismus schädlichen Eigenschaft ist troposphärisches Ozon als Schadstoff bekannt.

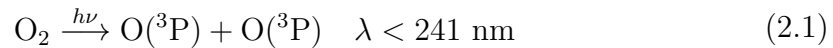
Ozon wird in der Stratosphäre durch Photolyse von  $O_2$  gebildet. In der Troposphäre wird die Ozonkonzentration maßgeblich vom Verhältnis von Stickstoffdioxid zu Stickstoffmonoxid ( $NO_2/NO$ ) bestimmt. VOC's (flüchtige organische Verbindungen) fördern die troposphärische Ozonproduktion wie in Abschnitt 2.3 beschrieben, da sie  $NO$  ohne Ozonabbau zu  $NO_2$  konvertieren können und somit das chemische Gleichgewicht in Richtung Ozon schieben. Reaktive Halogenverbindungen (RHS) reagieren mit Ozon über unterschiedliche Reaktionsmechanismen und zerstören es oftmals katalytisch [Hausmann and Platt (1999), Brasseur and Solomon (1996)].

### 2.2.1 Stratosphäre Ozonschicht

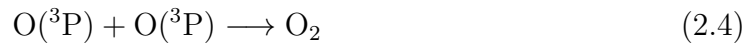
Die Bildung der Ozonschicht wurde erstmals von S. Chapman (1930) beschrieben und ist als Chapman-Zyklus bekannt [Chapman (1930)].

Harte UV-Strahlung ( $< 241 \text{ nm}$ ) photolysiert molekularen Sauerstoff ( $O_2$ ) zu 2

angeregten Sauerstoff-Atomen ( $O(^3P)$ ).

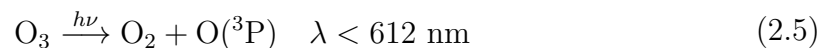


Der hochreaktive atomare Sauerstoff ( $O(^3P)$ ) kann auf drei Wegen abreagieren. Eine Möglichkeit ist die Rekombination mit Sauerstoff und einem Stoßpartner zu Ozon (Gl. 2.2), eine weitere die Reaktion mit vorhandenem Ozon (Gl. 2.3). Eine dritte Reaktionsmöglichkeit, welche aber in der Stratosphäre vergleichbar selten stattfindet, ist die Rekombination mit Sauerstoff (Gl. 2.4).



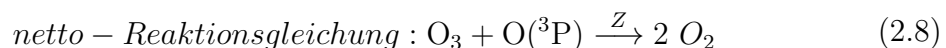
Das Zusammenspiel dieser Reaktionen ergibt ein stationäres Gleichgewicht, welches zur Bildung der Ozonschicht in der unteren Stratosphäre führt [Platt and Stutz (2008)] (Abb. 2.1).

Ist noch ausreichend kurzwelliges UV-Licht ( $\lambda > 241 \text{ nm}$ ) vorhanden, wird die Reaktion in Richtung Ozon verschoben. In der oberen Troposphäre jedoch ist das kurzwellige Licht vollständig absorbiert, so dass keine Aufspaltung von  $O_2$  mehr stattfindet. Nun dominiert die Photolyse von  $O_3$  (Gl. 2.5) und die Ozonproduktion kommt zum Erliegen.



Der tatsächliche Ozongehalt der Atmosphäre ist jedoch etwa um einen Faktor 3 niedriger als dies aus dem Chapman-Zyklus zu erwarten ist.

Dies liegt daran, dass zusätzlich katalytische Reaktionen die Ozonkonzentration beeinflussen.



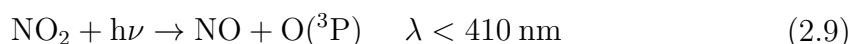
Hierbei bezeichnet Z einen Katalysator. Die wichtigsten Katalysatoren für die katalytische Ozonvernichtung sind:  $HO_x$  [Bates and Nicolet (1950)],  $NO_x$  [Crutzen (1970)],  $O_x$  und die Gruppe der reaktiven Halogenverbindungen (RHS).

Berücksichtigt man all diese Reaktionen, so stimmen die berechneten stratosphärischen Ozonprofile sehr gut mit den Beobachtungen überein [Platt and Stutz (2008)] (Abb. 2.1 rechts).

## 2.3 Troposphärische Ozonchemie

### 2.3.1 Troposphärische Ozonproduktion durch NO<sub>2</sub>

Wie in der Stratosphäre benötigt man auch in der Troposphäre angeregten elementaren Sauerstoff (O(<sup>3</sup>P)), welcher wiederum mit molekularem Sauerstoff zu Ozon reagiert. Dieser entsteht hier meist über die Photolyse von Oxiden, meist Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>).



Das hierbei entstandene Stickstoffmonoxid (NO) reagiert jedoch wieder zurück.



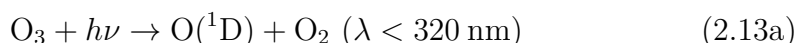
Bei diesem Reaktionsmechanismus stellt sich ein stationäres Gleichgewicht ein, welches als Leighton-Gleichgewicht Gl. 2.12 bekannt ist. Dieses bestimmt nun maßgeblich die troposphärische Ozonproduktion [Leighton (1961)].

$$\frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}]} = [\text{O}_3] \frac{k}{j_{\text{NO}_2}} \quad (2.12)$$

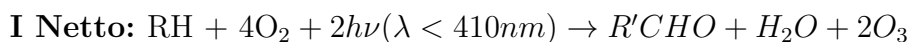
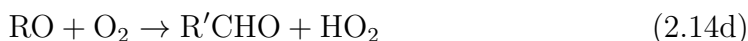
Hierbei bezeichnet  $k$  die Geschwindigkeitskonstante und  $[\text{NO}_2]$  die Stoffmenge an NO<sub>2</sub>.

### 2.3.2 Ozonproduktion durch flüchtige organische Verbindungen

Die Ozonproduktion steigt nun an, wenn man das in Gl. 2.11 entstandene Stickstoffmonoxid (NO) wieder zu Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>) recyceln kann, ohne dabei O<sub>3</sub> zu zerstören. Sogenannte „VOCs“ (flüchtige organische Verbindungen), antropogen und natürlichen Ursprungs wie z.B. von Bäumen, Büschen oder anderen Grünpflanzen produziert, können das NO-Recycling katalysieren. Die Photolyse von Ozon erzeugt elementaren Sauerstoff, welcher mit Wasser (H<sub>2</sub>O) zu zwei OH-Radikalen reagiert.



Durch Oxidation eines Kohlenwasserstoffs (RH) entsteht ein Peroxy-Radikal RO<sub>2</sub>, welches ohne Ozonvernichtung mit NO zu NO<sub>2</sub> und einem Alkoholradikal RO reagiert [Crutzen (1970)], [Parrish et al. (1986)], [Carroll and Thompson (1995)]. R- bezeichnet hierbei eine Kohlenwasserstoffgruppe (Alkyl- oder Aryl-Rest).





## 2.4 Halogenchemie

In diesem Abschnitt soll ein Überblick über Halogenquellen und -senken sowie deren wichtigste atmosphärische Reaktionsmechanismen gegeben werden. Als Halogene bezeichnet man die Elemente der siebten Hauptgruppe des Periodensystems. Diese sind jeweils die reaktivsten Nichtmetalle ihrer Reihe. Halogenverbindungen, welche an Ozonzerstörungsreaktionen beteiligt sind, werden allgemein als reaktive Halogenverbindungen (RHS) bezeichnet. Dazu zählen die folgenden Halogenverbindungen: X, XO, XY, X<sub>2</sub>, OXO, HOX, XNO<sub>z</sub>, wobei X und Y jeweils eines der Halogene Chlor (Cl), Brom (Br) oder Iod (I) bezeichnet. Fluor (F) wird wegen der schnellen Umwandlung (Gl. 2.15) von F in natürlicher feuchter Umgebung zu unreaktivem HF hier nicht berücksichtigt [Finlayson-Pitts and Pitts (2000)].



RHS sind aufgrund ihres hohen Reaktionspotential in vielen atmosphärischen Reaktionen beteiligt. Neben dem katalytischen Ozonabbau [Platt and Janssen (1995), Davis et al. (1996), Sander et al. (2003), Solomon et al. (1989a)] beeinflussen Halogene die Oxidationskapazität<sup>1</sup> der Atmosphäre und unterstützen somit den Abbau von Schadstoffen. Weiterhin ist die Oxidation von Dimethylsulfid (DMS) durch BrO gerade in unverschmutzten marinen Gebieten von großer Bedeutung, da dies einen Einfluss auf die Wolkenbildung haben kann und somit auf das Klima [von Glasow and Crutzen (2004)], [Toumi (1994)]. Iodverbindungen wie IO, oder I<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> fördern sehr wahrscheinlich die Bildung neuer Partikel dicht über dem Ozean [Hoffmann et al. (2001)], [Jimenez et al. (2003)], [Burkholder et al. (2004)], [Caine (2007)]. Der daraus resultierende Nebel würde die solare Einstrahlung auf den Ozean drastisch vermindern und somit eine Reduzierung der Meerestemperatur zur Folge haben. Die sehr schnell verlaufende Reaktion von gasförmigen Bromoxid mit Hg<sup>0</sup> zu Hg(II), einem toxischen Stoff, und dessen Deposition stellt eine der effektivsten Senken für atmosphärisches Quecksilber dar und gefährdet unberührte Ökosysteme wie die Arktis [Barrie and Platt (1997)], [Lindberg et al. (2002)], [Temme (2003)]. Doch auch für industrielle Zwecke ist diese Reaktion interessant, da dieser Reaktionsmechanismus eingesetzt werden kann, um Energiesparlampen zu recyceln ohne das Austreten des darin enthaltenen Quecksilbers.

## 2.5 Ozonvernichtung durch Halogenverbindungen in der Stratosphäre

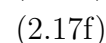
Die Entdeckung des katalytischen Ozonabbaus durch Cl [Molina and Rowland (1974)] sorgte für große Aufmerksamkeit und eingehende wissenschaftliche Beachtung der Halogenchemie. Halogene gelangen als sehr stabile halogenierte Verbindungen wie Brommethan CH<sub>3</sub>Br oder die inerten Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe (FCKW oder CFCs) in die Stratosphäre. Diese werden nicht in der Troposphäre abgebaut, sondern erst in der Stratosphäre (über 30 km) photolysiert wie in Gl 2.16 mit Frenon

<sup>1</sup>Als Oxidationskapazität oder auch selbstreinigung Kapazität der Atmosphäre bezeichnet man die Fähigkeit der Atmosphäre chemische Verbindungen zu oxidieren bzw. zu zersetzen.

11 (CFCl<sub>3</sub>) gezeigt.



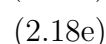
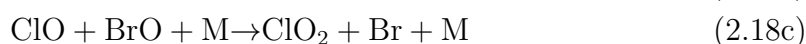
Die nun freien Chlor-Atome zersetzen Ozon nach [Solomon (1990)]



**Kreislauf II Netto:**  $2\text{O}_3 + h\nu \rightarrow 3\text{O}_2$

Da das Chlor nach dem Reaktionszyklus wieder unverbraucht vorliegt und weitere Reaktionszyklen vollziehen kann, ist dies eine katalytische Reaktion.

Daher sind Katalysatoren in der Lage auch in sehr geringen Konzentrationen sehr großen Einfluss auf das chemische Gleichgewicht der Atmosphäre zu nehmen. Neben Cl sind auch Iod und Brom an der katalytischen Ozonzerstörung beteiligt. Ist bei Reaktionszyklus 2.23a zusätzlich Brom beteiligt, so entfällt der Umweg über das Dimer 2.17c und die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht sich um das Vierfache [Platt and Janssen (1995)]



**Kreislauf III Netto:**  $2\text{O}_3 + h\nu \rightarrow 3\text{O}_2$

## 2.6 Ozonvernichtung durch Halogenverbindungen in der Troposphäre

Im Folgenden werden die für die Troposphäre wichtigsten Halogen-Reaktionsmechanismen aufgeführt. Halogenradikale X<sup>•</sup> entstehen in der Troposphäre meist durch Photolyse von A: reinen halogenen Verbindungen (XX,XY), B: organischen Halogenverbindungen beispielsweise CHX<sub>3</sub> oder C: anorganischen Halogenverbindungen wie (HOX oder XNO<sub>2</sub>) [von Glasow and Crutzen (2007)]. Wobei X ein Halogenatom (Br, I oder Cl) repräsentiert. Sind mehrere unterschiedliche Halogene an einer Reaktion beteiligt, so wird das erste mit X und das zweite mit Y bezeichnet.

Halogenverbindungen welche an Ozonvernichtungsreaktionen beteiligt sind, bezeichnet man als reaktive Halogenverbindungen (RHS). Von besonderem Interesse sind hierbei autokatalytische Reaktionen. Dabei ist der Recyclingzyklus des Katalysators der entscheidende Vorgang. Der Ozonabbau unter Beteiligung von Halogenen folgt meist folgendem Reaktionsmechanismus.



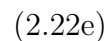
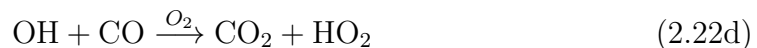
Das nun freie Halogenradikal reagiert nun sehr schnell mit  $O_3$  zu einem Halogenoxid.



Dieses kann nun auch wieder photolysiert werden und mit Sauerstoff Ozon bilden. Das Halogen hat somit netto keine Auswirkungen.

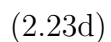


Die Reaktion von Halogenoxiden mit Wasserstoff-Peroxid  $HO_2$  hingegen führt zu einer Ozon-Vernichtung, da das  $HO_2$  das  $XO$  recycelt ohne Triplett-Sauerstoff Atome und somit wieder Ozon zu produzieren.



**Kreislauf IV Netto:**  $CO + O_3 \rightarrow CO_2 + O_2$

Bei hohen Halogen-Vorkommen dominiert die Selbst-Reaktion:

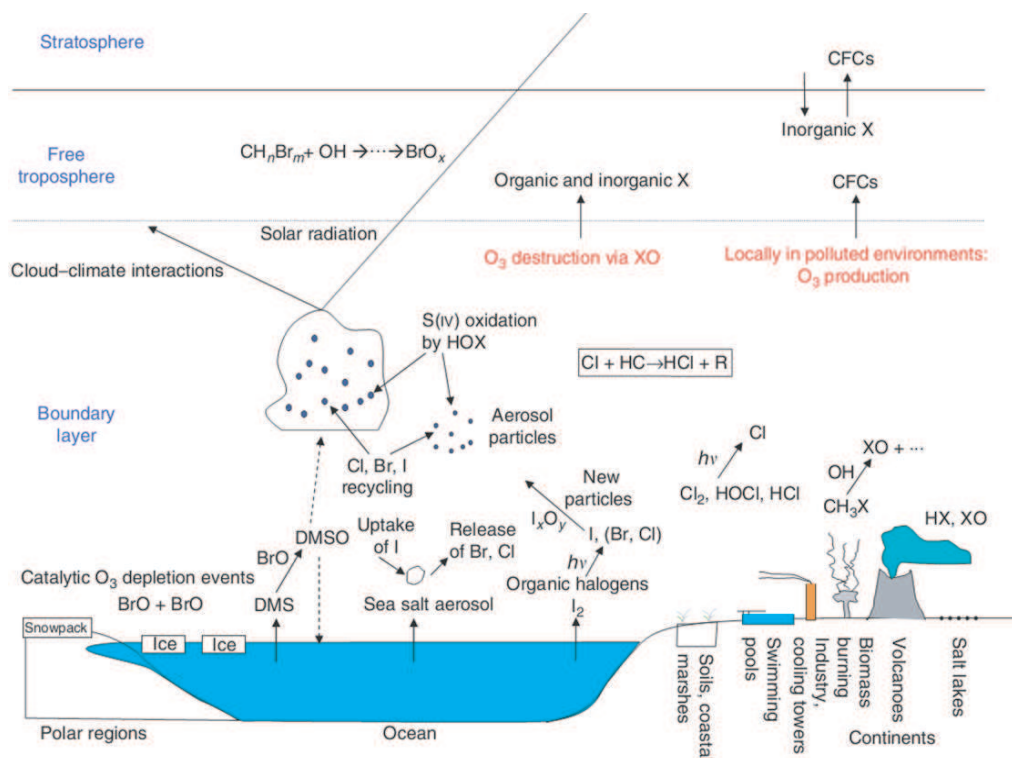


**Kreislauf V Netto:**  $2 O_3 \rightarrow 3 O_2$

Auch hier wird katalytisch Ozon abgebaut, da die Halogene recycelt werden, ohne Ozon zu produzieren, wobei die Reaktion von Bromoxid mit Chloroxid etwa 4 mal schneller ist als die Brom-Selbstreaktion [Platt and Janssen (1995)].



### 3 Halogenquellen



**Abbildung 3.1:** Halogenchemie im Überblick, übernommen aus [von Glasow and Crutzen (2007)].

#### 3.1 Kontinentale Halogenquellen

Die Quellen für Halogene sind vielseitig und regional unterschiedlich (Abb. 3.1). Emissionen von Halogenverbindungen konnten in Vulkanfahnen [Bobrowski (2003)], in polaren Gebieten [Hausmann and Platt (1999), Hönninger et al. (2004), Fries (2001)], in Salzpflanzen [Holla (2012)], sowie an Küstengebieten und in mariner Umgebung [Read et al. (2008), Martin (2009), Seitz et al. (2010), Großmann et al. (2013)] und in industriellen Abgasen nachgewiesen werden. Viele der sehr stabilen vollständig halogenierten Verbindungen wie FCKWs bzw. CFCs stammen aus menschlich verursachten Emissionen. Diese Verbindungen werden erst in der Stratosphäre aufgespalten und tragen zum stratosphärischen Ozonabbau bei.

Halogene spielen eine große Rolle bei biochemischen Reaktionen [FATHI-AFSHAR and ALLEN (1987)] und sind daher oftmals in organischer Masse stark angereichert. Biomasseverbrennung sowie die Verarbeitung von fossilen Brennstoffen sind daher unmittelbar

mit Halogenausstoß verknüpft.

## 3.2 Der Ozean als Quelle für Halogene

### 3.2.1 Größenordnungen mariner Halogenquellen

Die höchsten atmosphärischen Konzentrationen von reaktiven Halogenverbindungen marinen Ursprungs wurden am Toten Meer (100ppt BrO) [Holla (2012), Zingler and Platt (2005), Hebestreit (1999)] und in Küstengebieten mit hoher Bioaktivität (Mace Head Irische Westküste, 10ppt BrO) nachgewiesen [Carpenter (2003), Martin (2007)]. Hierbei stellt das Tote Meer aufgrund seiner hohen Salinität und seiner besonderen Topographie eine Ausnahme dar und ist somit nicht repräsentativ für die Quellstärke mariner Halogenemissionen auf den freien Ozean zu betrachten, denn aufgrund der niedrigen Bioaktivität im Toten Meer lassen sich die um bis zu 100-fach höheren Bromoxid- und Iodoxid-Konzentrationen nicht durch biologische Produktionsmechanismen erklären. Daher sind hier hauptsächlich abiotische Halogen-Freisetzungsmechanismen wirksam [Holla (2012)]. Obwohl Brennpunkte der Halogenfreisetzung wie das Tote Meer (ca. Fläche  $810 \text{ km}^2$ ) oder Küstengebiete (Gesamtlänge Küste weltweit ca.  $356.000 \text{ km}$ ), wie die irische Westküste, für Prozessstudien sehr interessant sind, ist ihr Beitrag an der weltweiten Freisetzung von Halogenverbindungen gegenüber den Weltmeeren mit einer Fläche von  $362.000.000 \text{ km}^2$  doch als recht gering einzuschätzen. Bedingt durch die große Fläche aller Ozeane, haben auch geringe Halogenemissionsraten des freien Ozeans einen großen Einfluss auf das Gesamtbudget der weltweiten Halogenemissionen sowie der gesamten Atmosphärenchemie.

Unter der Annahme, dass Emissionen von Küstengebieten etwa zehnmal höher sind als die des freien Ozeans mit einer angenommenen Küstenbreite von durchschnittlich  $1 \text{ km}$ , wären die gesamten Emissionen des offenen Ozeans immer noch 100 mal so hoch wie die der Küstengebiete. Nach aktuellem Stand der Wissenschaft ist der Halogen emittierende Küstenstreifen deutlich schmaler [Seitz et al. (2010)] als  $1 \text{ km}$  und nicht alle Küstengebiete emittieren Halogene in großen Mengen.

### 3.2.2 Halogenkonzentrationen im Meerwasser

Ein kg Meersalz enthält, bezogen auf das Gewicht,  $55,7 \%$  Cl,  $0,19 \%$  Br und  $0,00002\%$  Iod. [Platt and Janssen (1995), Lovelock et al. (1973), Kritz and Rancher (1980)]. Somit beträgt das relative Verhältnis der Halogene untereinander im Meerwasser (Cl, Br, I) ca.  $1 : 200 : 20'000'000$ . Trotz dieser sehr unterschiedlichen Verteilungen, unterscheiden sich die Flüsse der jeweiligen Halogenverbindungen in die Atmosphäre nicht stark. Dies liegt zum einen an den chemischen Reaktionen, welche die Umsetzung beeinflussen, zum anderen auch daran, dass viele biologische Organismen Halogene wie Iod ansammeln und so eine Verschiebung der Mischungsverhältnisse zwischen reinem Meerwasser und Meerwasser mit biologischem Leben stattfindet. Daher haben verschiedene Biosphären auch unterschiedliche Emissionsmechanismen und sollten daher getrennt betrachtet werden.

### 3.3 Parametrisierung der Mechanismen

Als wichtige Faktoren für die Halogenfreisetzung gelten die folgenden Parameter:

- Aerosole
  - Meersalzaerosole (SSA)
  - Mineralische Aerosole
- Biologie
  - Makroalgen
  - Mikroalgen
  - Küstenvegetation
- Chemische Zusammensetzung der Luft
  - Kontinentale Luftmassen
  - Marine Luftmassen
- Chemische Zusammensetzung des Meerwassers
  - Tiefenwasser
  - Oberflächenwasser

#### 3.3.1 Aerosole

Aerosole <sup>1</sup> sind für diese Arbeit aus folgenden Gründen von Bedeutung:

Als Aerosol bezeichnet man eine Mischung von Gasen (meist Atmosphäre) und Partikel, welche sowohl aus flüssigen als auch festen Teilchen bestehen kann. Sowohl bei der Bildung von Aerosolpartikeln als auch im Verlauf ihres Verbleibs in der Atmosphäre spielen chemische Reaktionen eine wesentliche Rolle. Chemische Reaktionen laufen an der Oberfläche und im Inneren von Aerosolpartikeln ab und können die atmosphärische Gasphasenchemie beeinflussen. Sie dienen beispielsweise als Reaktionsmedium für ansonsten langsam verlaufende Gasphasenreaktionen indem sie eine Reaktionsoberfläche bieten. Weiterhin fördern Aerosole die Wolkenbildung als Kondensationskeime [Hoffmann et al. (2007)]. So ist beispielsweise das Recycling von Chlor bei der im Chemiekapitel gezeigten katalytischen Ozonvernichtung nur an der Oberfläche von Aerosolpartikeln möglich.

Die Aerosole lassen sich in primäre Aerosole (PA) und sekundäre Aerosole (SA) unterteilen.

Primäre Aerosole werden schon als fertige Partikel in die Atmosphäre eingetragen (z.B. Mineralstaub aus Wüstengebieten, durch Zerplatzen von Luftbläschen erzeugte Meerwassertröpfchen im Meer „Bubbelbursting“ oder Wind „Sea Spray“).

Sekundäre Aerosole entwickeln sich erst in der Atmosphäre.

---

<sup>1</sup>Aerosol bedeutet wortwörtlich Lösung in Luft

Man kann Aerosole nach unterschiedlichen Entwicklungsstufen und Größen in vier verschiedene Moden einteilen.

Die kleinste Mode ist die „Nukleations Mode“ mit Partikeln die kleiner als 5 nm sind. Sie bestehen meist aus Sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) und entstehen hauptsächlich durch Nukleation von Schwefelsäure. Die „Aitken Mode“ bezeichnet Partikel zwischen 5 nm und 50 nm. Diese bestehen sowohl aus Sulfat als auch aus organischen Verbindungen und Ruß. Die „Accumulations Mode“ bezeichnet Partikel zwischen 50 und 500 nm. Die größte Mode ist die „Corase Mode“ mit Partikeln über 500 nm, welche in mariner Umgebung hauptsächlich aus mineralischem Staub und Meersalz besteht [Kerweg (2005)].

Während Salzwassertröpfchen, im Folgenden als Sea-Spray bezeichnet, den größten Gewichtsanteil an marinen Aerosolen besitzt, sind Sulfat-Aerosole die häufigst vorkommenden Aerosolpartikel auf dem offenen Ozean [Kerweg (2005)]. Sulfat-Aerosole entstehen durch Nukleation und Auskondensieren von Schwefelsäure.

„Nach homogener oder heterogener Nukleation können die gebildeten Schwefelsäurepartikel durch Koagulation (d.h. Zusammentreffen mit weiteren Aerosolpartikeln) anwachsen. Wegen ihrer guten Löslichkeit werden Schwefelsäureaerosole leicht von Wolkentropfen aufgenommen und erhöhen deren Acidität. Innerhalb der Schwefelsäurepartikel und Wolkentropfen können zahlreiche chemische Reaktionen stattfinden. Unter anderem kann Schwefelsäure z.B. durch Reaktion mit Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) neutralisiert werden.“ [Platt and Stutz (2008)]

Für die Halogenchemie in tropischen marinen Gebieten, welche in dieser Arbeit behandelt wird, sind „Accumulations Mode“ und der „Corase Mode“ von Bedeutung [Kerweg (2005)]. Aerosole sind für diese Arbeit aus folgenden Gründen von Bedeutung:

- Alle Aerosole beeinflussen den Strahlungstransport und somit direkt die Ergebnisse der MAX-DOAS-Messungen, indem sie den Lichtweg ändern. Dies muss durch Strahlungstransportrechnungen berücksichtigt werden, welche im Kapitel Datenauswertung behandelt werden.
- Durch ihre große und teilweise flüssige Oberfläche ermöglichen Aerosole heterogene Reaktionen, die in der Gasphase nicht ablaufen könnten. Somit beeinflussen sowohl primäre als auch sekundäre Aerosole die Atmosphärenchemie und sind an der Freisetzung von Halogenen beteiligt.
- Beim Eintrag von Silikat-Aerosolen (Sahara Staub) in den Ozean können direkt Halogenverbindungen entstehen und in die Atmosphäre eingetragen werden [Batsaikhan (2007)].
- Der Eintrag von Silikat-Aerosolen (Sahara Staub) in den Ozean fördert das Wachstum von Mikroalgen, welche wiederum den Ausstoß von halogenierten Kohlenwasserstoff-Verbindungen erhöhen [Smetacek et al. (2012), Quack et al. (2004)]. Weiterhin können Carbonate Halogenradikale fixieren und somit eine Senke für RHS darstellen [Mueller et al. (2010)].
- Aerosole sind eine indirekte Messgröße der MAX-DOAS-Instrumente



### 3.3.2 Meeresbiologie

Makro- und Mikroorganismen sind Quellen für halogenierte organische Verbindungen. Ein weiterer Freisetzungsmechanismus für Iod über die biochemische Umsetzung von Iodat zu Iodid [Bluhm (2009)], welches anschliessend über die Reaktion mit Ozon zu atomaren Iod in die Gasphase freigesetzt werden kann, ist ein möglicher Mechanismus [Carpenter et al. (2013)] und wird noch besprochen.

### 3.3.3 Küstenvegetation

Auch Küstenvegetation (Marschpflanzen) können Halogenverbindungen in erheblichem Umfang emittieren. Dies belegen Messungen der Universität Hamburg an der mauretanischen Küste [Vortrag von Enno Bahlmann Sopran Jahreskonferenz 2009 zu Messungen 2007 in Mauretanien].

### 3.3.4 Chemische Zusammensetzung der Luft

Der Ursprung von Luftmassen (die Verweildauer über einem bestimmten Gebiet) ist entscheidend für die chemische Zusammensetzung der betreffenden Luftmasse. Im Gegensatz zu Luftmassen, welche lange Zeit über dem Ozean verweilt haben, sind kontinentale Luftmassen, meist mit Emissionen aus Industrie und Wohngebieten belastet. Gerade das atmosphärenchemisch relevante Spurengas  $NO_2$ , welches bei Verbrennungsprozessen entsteht, spielt eine bedeutende Rolle bei der Bildung von Ozon und auch direkt für Halogenreaktionen [Holla (2012)].

### 3.3.5 Chemische Zusammensetzung des Meerwassers

Die Umsetzungsmechanismen von Spurenstoffen im Meer unterscheiden sich in den oberen Schichten des Ozeans von denen in den tiefen Schichten. Durch Umwälzung der Schichten verändert sich dementsprechend das Verhältnis der Spurenstoffe zueinander. Diese Umwälzung findet zum einen großskalig in der thermohalinen Ozean-Zirkulation (OZE) statt und zum anderen auf kleinen Skalen in Auftriebsgebieten. Somit ändern sich auch der Partialdruck der Spurengase und auch ihre Transfer-Raten.

### 3.3.6 Parametrisierung der Ozeane

Um die jeweiligen Einflüsse dieser Parameter zu quantifizieren, kann man den Ozean in Gebiete einteilen, in denen manche dieser Parameter keinen Einfluss haben, die anderen aber konstant sind. Ein Vergleich der RHS Messwerte innerhalb dieser Regionen könnte Aufschluss über die Quellstärken der jeweiligen RHS Mechanismen geben. Hierzu wurden die Messungen in 4 Bereiche eingeteilt.

- Küstengebiete

- Viele Aerosole durch Brandung, Einmischung kontinentaler Luftmassen und Spurengase ( $NO_2$ ), Einmischung kontinentaler Aerosole, viele Makroalgen, Küstenvegetation Marschpflanzen, erhöhte Anzahl an Mikroalgen.
- Flachwasserregionen
  - An Küsten grenzende Flachwasserregionen (Shelf), Aerosole windgetrieben, teilweise Einmischung kontinentaler Luftmassen und durch Spurengase ( $NO_2$ ), teilweise Einmischung kontinentaler Aerosole, kaum Makroalgen, keine Küstenvegetation und Marschpflanzen, erhöhte Anzahl an Mikroalgen.
- Auftriebsgebiete

Siehe Flachwasserregion, zusätzlich Änderung der Mischungsverhältnisse, der im Wasser gelösten Spurenstoffe.
- Freier Ozean

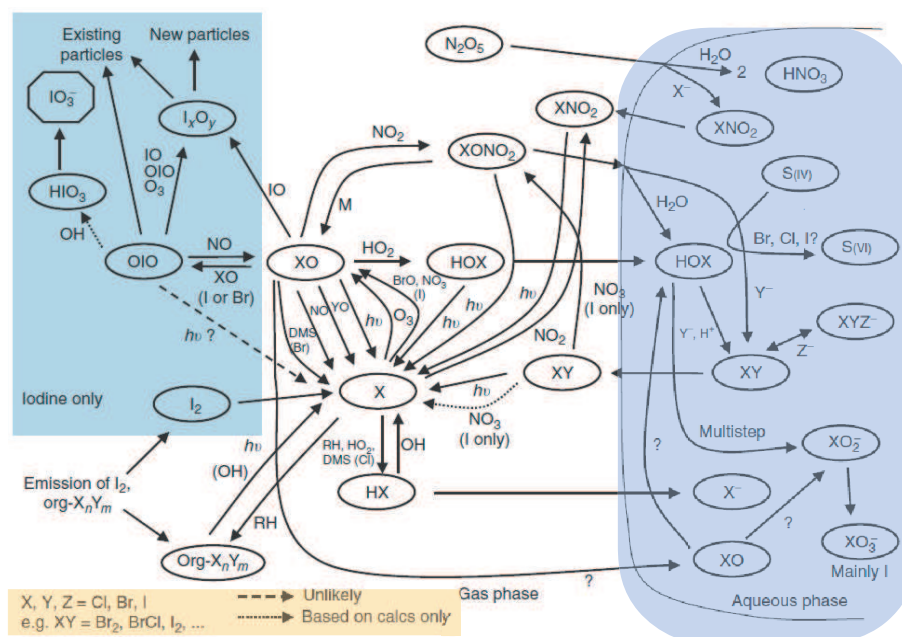
Aerosole windgetrieben, kaum Einmischung kontinentaler Luftmassen und Spurengase ( $NO_2$ ), kaum Einmischung kontinentaler Aerosole, kaum Makroalgen, keine Küstenvegetation Marschpflanzen, geringe Anzahl an Mikroalgen.

Es existieren zahlreiche Messungen [Ball et al. (2010), McFiggans et al. (2004), Seitz et al. (2010)], welche belegen, dass viele Makroalgen mit erhöhtem  $I_2$ -Ausstoß reagieren, wenn durch die Gezeiten die Pflanzen direkt der Sonne und der Luft und somit erhöhten  $HO_2$ -Konzentrationen [Vaughan et al. (2012)] ausgesetzt sind.

## 3.4 Freisetzungsmechanismen reaktiver Halogenverbindungen

Die Freisetzungsmechanismen reaktiver Halogenverbindungen in die Atmosphäre können in organische und anorganische Reaktionsmechanismen unterteilt werden. Bei der organischen Freisetzung werden meist organische Halogenverbindungen (halogenierte Kohlenwasserstoffe), welche durch Biokatalysatoren in lebenden Organismen erzeugt wurden, durch Photolyse oder andere Zerfallsprozesse aufgespalten. Das daraus resultierende Halogen reagiert dann mit Ozon zu einem reaktiven Halogenmonoxid.

Bei der anorganischen Freisetzung ist neben der Reaktionen mit Stickoxiden die Selbst-Reaktion von Halogenen und die anschließende Photolyse der wichtigste Bildungsmechanismus. Aufgrund der niedrigen Stickoxidkonzentrationen auf dem offenen Ozean und der CVAO werden die Reaktionen mit Stickoxiden nicht explizit behandelt. Ein Überblick über die wichtigsten Halogenreaktionen kann Abb. 3.2 entnommen werden.



**Abbildung 3.2:** Die wichtigsten Reaktionen der Halogenchemie, übernommen aus: [von Glasow and Crutzen (2007)]

### 3.4.1 RHS Freisetzung aus biologischen Prozessen

Der hohe Anteil an Halogenen im Meersalz ermöglicht es gerade der Meeresbiologie, sehr große Mengen an Halogenverbindungen umzusetzen. Mikroalgen, sogenanntes Phytoplankton wie Kieselalgen oder Diatomeen, und mehrzellige Algen wie Kelp oder Seegras sind große Quellen für teilweise halogenierte Verbindungen wie  $\text{CH}_2\text{BrI}$ ,  $\text{CHBr}_3$  oder  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  [Carpenter et al. (1999)], [Saiz-Lopez et al. (2006)]. Die Lebenszeit dieser Verbindungen variiert zwischen Minuten im Falle von  $\text{CH}_2\text{I}_2$  und einem Jahr im Falle von  $\text{CH}_3\text{Br}$ . Daher können diese Verbindungen sowohl troposphärische als auch stratosphärische Prozesse beeinflussen.

Rein biogene Halogenemissionen werden biosynthetisch über unterschiedliche Enzyme in Algen oder Bakterien produziert.

Makroalgen produzieren eine Vielzahl an unterschiedlichen halogenierten Stoffwechselprodukten u.a halogenierte Kohlenwasserstoffe ( $R-X$ ,  $R-X_n$ ), Terpene und Phenolgruppen.

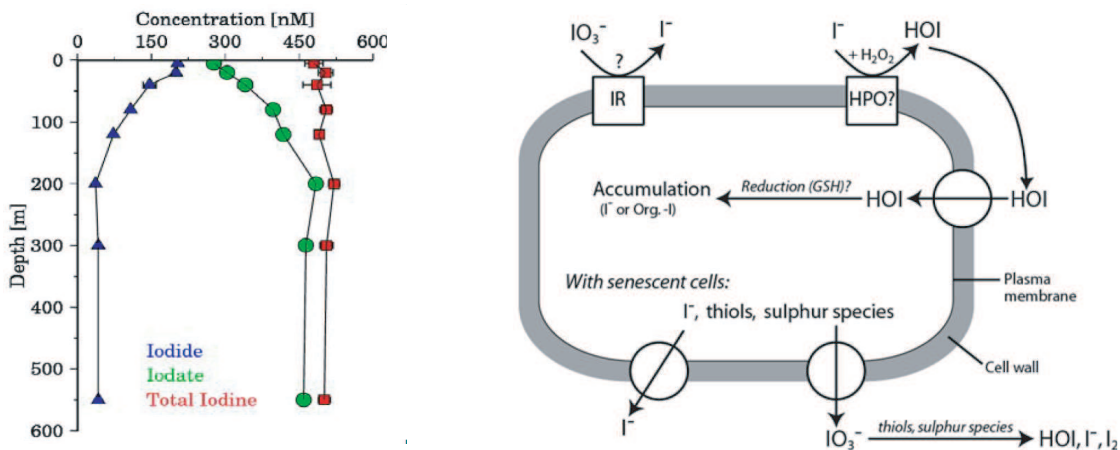
Mikroalgen hingegen produzieren hauptsächlich einfach strukturierte meist kurzket-  
tige halogenierte Kohlenwasserstoffverbindungen wie  $CHBr_3$ ,  $CHBr_2I$ ,  $CHBrI_2$ ,  
 $CHI_3$ ,  $CHBr_2Cl$ ,  $CHClBrI$ ,  $CH_2Br_2$ ,  $CH_2BrI$ ,  $CH_2I_2$ , and  $CBr_4$  [Carsten and Georg  
(2011), Ballschmiter (2002)].

Die biologische Synthese von ein oder mehrfach halogenierten Kohlenwasserstoffgruppen wie  $CH_2Br_2$  oder  $CH_2I_2$  wird in der Natur meist durch Haloperoxidase-(HPO<sup>2</sup>)-Enzyme katalysiert [Sandy et al. (2011)]. Diese Enzyme basieren auf Eisen-

<sup>2</sup>„HPO ist eine Sammelbezeichnung für Häm-Eisen-Proteine oder Vanadium-Atome enthaltende Enzyme, die biol. Halogenierungen nach  $RH + X^- + H_2O_2 + H^+ \rightarrow RX + 2H_2O$  oder Oxidationen von Halogeniden zu Hypohalogeniten katalysieren.“ zitiert aus [Universal-Lexikon. 2012. (<http://universallexikon.deacademic.com/143027/Haloperoxidase>)], [Carsten and Georg

(I-HPO) oder Vanadium-Verbindungen (V-HPO) und werden je nach Oxidationspotential (Elektronegativität des Halogens, welches sie oxidieren können) in Chloroperoxidase (ClPO), Bromoperoxidase (BrPO) und Iodoperoxidase (IPO) benannt.

#### Umwandlung von Iodat $IO_3^-$ zu Iodid $I^-$ durch Phytoplankton



**Abbildung 3.3:** Linkes Bild: Für den tropischen Atlantik typisches Vertikalprofil von Iodid, Iodat und gesamt Iod. Erstellt aus Messdaten von K. Bluhm. Rechtes Bild: Mechanismen der Iodid- Aufnahme und Abgabe einer Phytoplankton Zelle (IR: Iodat Reduktion; HPO: Haloperoxidase; GSH: Glutathion (Antioxidanz), übernommen aus: [Bluhm (2009), Bluhm et al. (2010)]). Die hier aufgeführten Mechanismen funktionieren auch für Brom.

Reaktionsabläufe Abb.3.3: -Iodat  $IO_3^-$  wird durch die Plasma Membrane zu Iodid  $I^-$  reduziert.

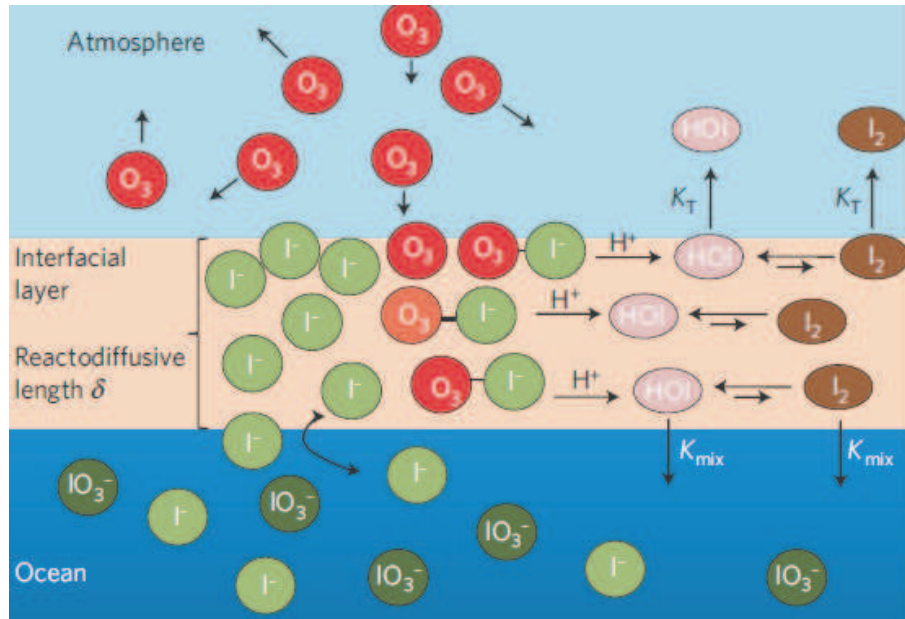
-Das  $I^-$  Ion wird mit Wasserstoffperoxid  $H_2O_2$  und Haloperoxidase (HPO) zu Hypoiodiger Säure HOI oxidiert. Das hierzu benötigte  $H_2O_2$  wird von der Zelle selbst produziert [Mehler (1951)]

- Das unpolare HOI kann durch die Plasmamembrane ungehindert in die Zelle gelangen. Dort wird es vermutlich wieder durch reduzierte Schwefelverbindungen (organische Sulfide sogenannte (Thioether)) wie Glutathion (GSH) zu Iodid  $I^-$  reduziert und in die Zellstruktur eingebaut.

-Alte oder tote Zellen emittieren die Thioether, welche nun im Meerwasser mit Iodat zu Iodit und Disulfiden reagieren [Hird and Yates (1961)]. Die Reduktion von Bromat  $BrO_3^-$  durch Thioether verläuft langsamer (ca.24 h) als die von Iodat  $IO_3^-$  (30 min).

(2011)]

### IO Produktion aus Iodid



**Abbildung 3.4:** Produktion von Iodoxid aus Iodid  $I^-$ . Übernommen aus [Carpenter et al. (2013)]

Durch die oben beschriebene biologische Umwandlung von Iodat  $IO_3^-$  zu Iodid ist die Iodid Konzentration an der Oberfläche des Ozeans erhöht Abb.3.3. Das im Meerwasser gelöste Iodid kann in der Diffusionszone (Abb. 3.4) mit Ozon  $O_3$  zu HOI reagieren, welches zu elementarem Iod weiterreagiert. Das elementare Iod  $I_2$  photolysiert und reagiert mit Ozon zu IO (Gl. 3.4). Die Bildung von  $I_2$  aus Iodid und Ozon konnte in Laborstudien von L. Carpenter nachgewiesen werden [Carpenter et al. (2013)].

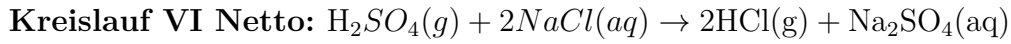
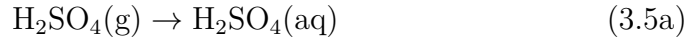


Obwohl dieser IO-Produktionsmechanismus anorganisch ist, ist das hierfür benötigte Iodid durch organische Reaktionen entstanden. Daher muss der Gesamtprozess zu den organischen Mechanismen gezählt werden.

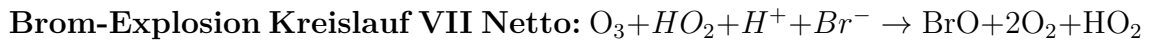
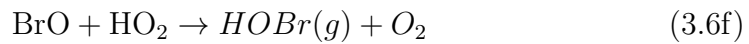
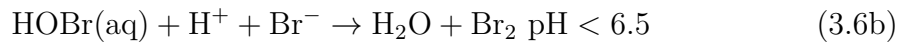
### 3.4.2 Abiotische Halogenfreisetzung

Die abiotische Halogenfreisetzung aus dem Ozean oder aus Meersalz-Aerosolen (engl. sea-salt-aerosols: SSA) ist für die Freisetzung von Chlor, Iod und Brom ein durchaus

relevanter Pfad. Die relevantesten Reaktionswege können aus Abb. 3.1 und Abb. 3.5 entnommen werden und verlaufen nach dem Schema:

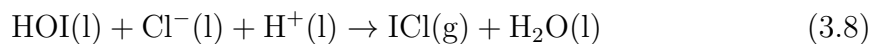


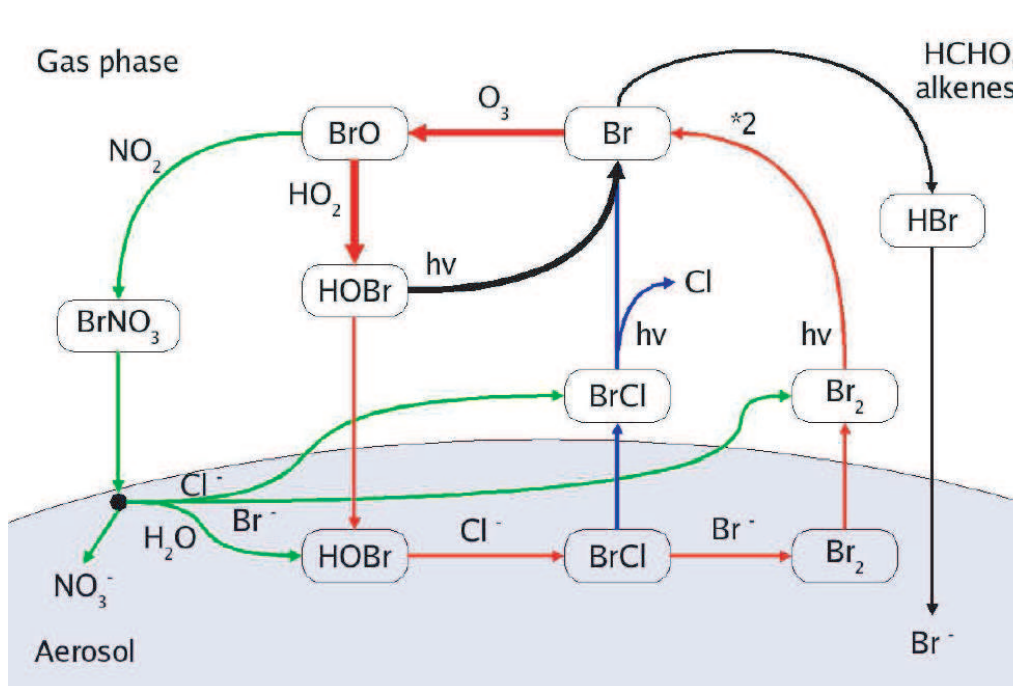
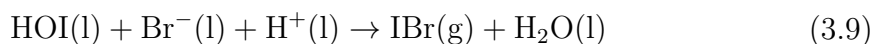
Aufgrund der größeren Löslichkeit von HBr gegenüber HCl verläuft der Ausgasungsprozess bei Brom nach VI.



Bei dieser Reaktion entsteht für jedes Ozon-Molekül, das zu  $\text{O}_2$  reagiert, ein zusätzliches Bromoxidradikal. Daher führt dieser bei ausreichender  $\text{HO}_2$ -Zufuhr zu einer Bromexplosion und Ozon-Vernichtungsereignissen. Jedoch ist für diese Reaktion ein Ansäuern des Aerosols auf  $\text{pH} < 6.5$  nötig. Da alle Ozeane pH-Werte von  $\text{pH} = 7.9 - 8.2$  aufweisen, ist dieser Pfad nur relevant, wenn die starke Pufferung des Ozeans reduziert werden kann und somit ein Ansäuern des Aerosols möglich ist. Dies gilt sowohl für Meersalz-Aerosole SSA auf dem freien Ozean, als auch für Brandungs-Spray, welches sich an den Küsten niederschlägt.

Iod Messungen an Meersalz-Aerosolen [Baker et al. (2000)] zeigen eine Steigerung des I/Na-Verhältnisses um einen Faktor 100 bis 1000 im Vergleich zu dem I/Na-Verhältnis in Meerwasser [Carpenter (2003)]. Dies legt nahe, dass Meersalzaerosole (SSA) eine Senke für troposphärisches Iod darstellen, das in den Aerosolen akkumuliert wird. Eine Anreicherung von Iod im Aerosol, würde bedeuten, dass das Halogenrecycling am Aerosol (Gl. 3.8 und Gl.3.9 und in Abb. 3.2) für Brom und Chlor effizienter ist als für Iod. Halogen-Wasserstoff (HX) wird unter Beteiligung eines weiteren Halogens (X) wieder am Aerosol recycelt [Mössinger and Cox (2001)]. Hierbei bezeichnet (X) ein Iod-, Brom- oder Chlor-Atom.

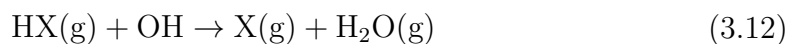
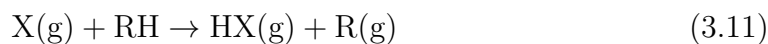
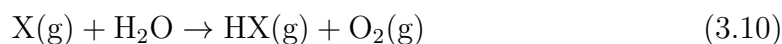




**Abbildung 3.5:** Die Wichtigsten Brom- und Chlor-Reaktionen, übernommen aus [Sander et al. (2003)]. Fett gedruckte Pfeile zeigen den Ozonvernichtungszyklus, rote Pfeile die autokatalytische Bromfreisetzung und grüne Pfeile die NO<sub>x</sub>-Chemie, welche für abgelegene nicht industriell belastete Gebiete keinen großen Einfluss hat [von Glasow and Crutzen (2007)] .

### 3.4.3 Senken für reaktive Halogenverbindungen

Eine Senke für reaktive Halogenverbindungen ist die Reaktion mit Wasser  $\text{H}_2\text{O}$  in der Gasphase Gl. 3.10 sowie die Reaktion mit organischen Verbindungen (R) wie Formaldehyd  $\text{HCHO}$  Gl. 3.11.



Eine Reaktivierung von HX durch die Reaktion mit OH ist möglich (Gl. 3.12), jedoch zeigt ein Vergleich der Lebensdauer von HX (Tage) und XO Sekunden bis Stunden, dass diese Reaktionen effektiv eine Senke für Halogenoxide darstellt.

Weiterhin gibt es noch Senken über Reaktionen mit Stickoxiden, welche hier jedoch nicht aufgeführt werden.





## 4 Differentielle Optische Absorptions-Spektroskopie - DOAS

DOAS (Differentielle Optische Absorptions Spektroskopie) zur Messung atmosphärischer Spurenstoffe wurde erstmals von U. Platt [Platt et al. (1979)] vorgestellt. Seitdem ist DOAS weltweit fester Bestandteil der Atmosphärenforschung. Ob bodengestützt oder mittels Satelliten bietet diese Messmethode eine Vielzahl an Anwendungen. Da das Messprinzip bereits in vielen Veröffentlichungen [Vogel et al. (2012)] ausführlich beschrieben ist, wird auf diese verwiesen und es werden hier nur die wichtigsten Grundlagen des Prinzips aus meiner Diplomarbeit [Tschrutter (2007)] zitiert.

### 4.1 Das Lambert-Beer'sche-Gesetz

„Atome und Moleküle können durch Energiezufuhr zum Schwingen, Rotieren oder in einen angeregten Zustand gebracht werden. Dabei kann ein Stoff aber nur genau die Energie aufnehmen oder abgeben, die seinen neuen Zustand vom alten unterscheidet. Geschieht dies durch elektromagnetische Strahlung, so wird das Spektrum dieser Strahlung an der energetisch entsprechenden Stelle um diesen Energiebetrag abgeschwächt. Diese Absorptionsspektren unterscheiden sich je nach chemischer Struktur der Stoffe. Jeder Stoff besitzt also eine charakteristische Absorptionsstruktur, anhand derer man ihn identifizieren kann. Mit Hilfe des Lambert-Beer'schen Gesetzes<sup>1</sup> können wir die Konzentration der absorbierenden Spurenstoffe ermitteln.“ [Tschrutter (2007)]

$$I(\lambda, L) = I_0(\lambda) \exp \left\{ - \int_0^L \left( \sum_i (\sigma_i(\lambda, p, T)) c_i(l) + \epsilon_R(\lambda, l) + \epsilon_M(\lambda, l) \right) dl \right\}$$

Dabei gilt für die Intensität des Lichts nach Durchlaufen der Absorptionsstrecke L:

$$I(\lambda, L) = I'_0(\lambda) \cdot \exp \left\{ - \sum_i \int_0^L \sigma'_i(\lambda) c_i(l) dl \right\} \quad (4.1)$$

Die Intensität des Lichts  $I_0(\lambda)$  wird durch Absorption abgeschwächt. Der Absorptionskoeffizient  $\tau$  entspricht dem natürlichen Logarithmus des Quotienten aus der

---

<sup>1</sup>Das Lambert-Beer'sche-Gesetz ist nach den beiden Wissenschaftlern Johann Heinrich Lambert (1728 - 1777) (Abhängigkeit von Schichtdicke und transmittiertem Licht) und August Beer (1825-1863) (Abhängigkeit der Konzentration des Absorbanten und transmittiertem Licht) benannt.

Intensität von absorptionsfreiem Licht  $I_0(\lambda)$  und der Intensität des Lichts mit Absorptionsstrukturen  $I(\lambda)$ .

$$\tau(\lambda) = \ln \left( \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right) \quad (4.2)$$

Der Absorptionskoeffizient  $\tau$  setzt sich aus breitbandigen und schmalen Strukturen  $\tau'$  zusammen.

$$\tau = \tau' + \tau_b \quad (4.3)$$

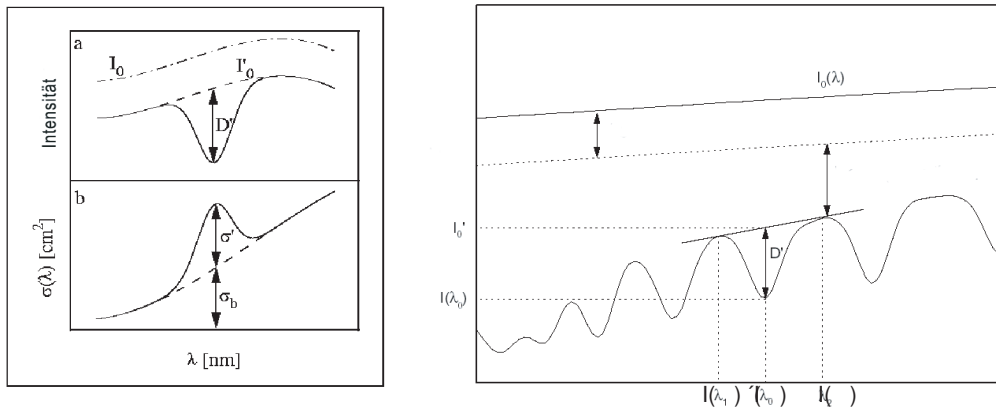
Der breitbandige Teil der Absorption  $\tau_b$  kann als Polynom  $P(\lambda)$  formuliert werden.

$$\tau = \int_0^L \sum_i \sigma'_i(\lambda) c_i(s) ds + P(\lambda) \quad (4.4)$$

Das DOAS-Prinzip beruht nun darauf, nur die für jeden Absorber charakteristischen, schmalbandigen (differenziellen) Absorptionsstrukturen  $\tau'$  in einem multidimensionalen Fit-Prozess (DOAS-Fit) zu separieren und die Säulendichte  $S_i$  des Absorbers (i) zu bestimmen.

$$S_i = \int_0^L c_i(s) ds \quad (4.5)$$

Weitere Details über das DOAS-Analyse Verfahren können im DOAS-Buch von U. Platt nachgeschlagen werden [Platt and Stutz (2008)]. Um nun die Stoffkonzentra-



**Abbildung 4.1:** Linkes Bild: Eine Absorptionsbande, a: differentieller Wirkungsquerschnitt  $\sigma$ , b: optische Dichte  $D$  und breitbandiger Absorptionsanteil (gestrichelte Linie). Rechtes Bild: Ausschnitt aus einem Messspektrum.

tionen der Absorber (i) aus den Säulendichten  $S_i$  zu errechnen, muss der Lichtweg bekannt sein.

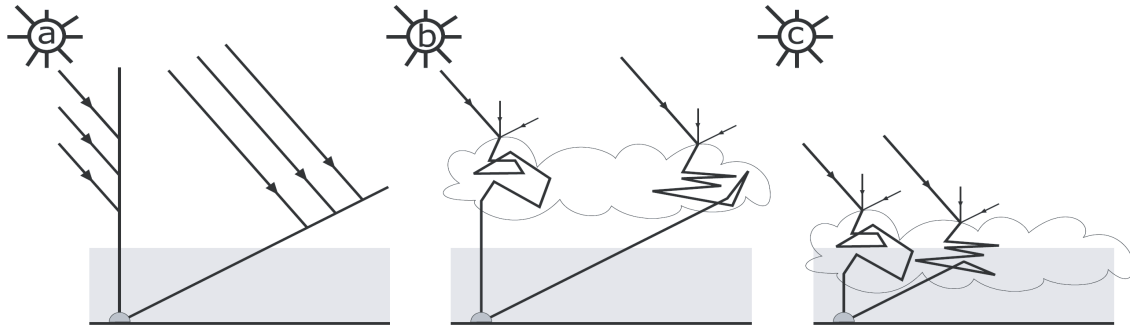
## 4.2 Bestimmung der Lichtweglänge

### Lang-Pfad-DOAS

Bei den LP-DOAS-Messungen ist die Lichtweglänge genau definiert und beträgt den zweifachen Abstand zwischen Teleskop und Reflektor. Diese wurde bei den hier gezeigten Messungen mittels Laser-Abstandsmessgerät vermessen und mit GPS und Karte überprüft.

### MAX-DOAS

Bei MAX-DOAS-Messungen müssen die Lichtwege jedoch durch Strahlungstransportrechnungen bestimmt werden (siehe Kapitel 7), da Wolken und Aerosole den Lichtweg beeinflussen (vgl. Abb. 4.2).



**Abbildung 4.2:** Skizzierter Lichtweg bei Bewölkung

Das Stoffmischungsverhältnis  $X_i$  ist gegeben durch das Verhältnis des Spurenstoffs  $N_{\text{Spurenstoff}}$  und der Umgebungsluft  $N_{\text{Luft}}$ :

$$C_{\text{Spurengas}} = \frac{N_{\text{Spurenstoff}}}{N_{\text{Luft}}} \quad (4.6)$$

Die Anzahl der Moleküle  $N_{\text{Luft}}$  ist gegeben durch die Loschmidtkonstante ( $N_L$ ), welche bei 20° C Umgebungstemperatur einen Wert von  $N_L = 2,49 \cdot 10^{19} \frac{\text{Molek.}}{\text{cm}^3}$  besitzt.

$$N_L = N_A \cdot \frac{p_0}{R \cdot T_{20}} \quad (4.7)$$

Die Anzahl der Moleküle des Spurenstoffs wird errechnet aus dem Messwert (dSCD) des DOAS-Fits, dividiert durch die Weglänge des Lichtes und das Stoffgemisch  $L_{\text{Lichtweg}}$ .

$$N(\text{Spurenstoff}) = \frac{\text{Messwert}}{L_{\text{Lichtweg}}} \quad (4.8)$$

Somit ergibt sich das Mischungsverhältnis zu:

$$C_{\text{Spurengas}} = \frac{\text{Messwert}_{\text{Spurenstoff}}}{N_{L \text{ Lichtweg}}} \quad (4.9)$$

Hierbei ist vorausgesetzt, dass der Spurenstoff homogen verteilt ist. Die einzige Unbekannte, die nun verbleibt, ist die Lichtweglänge.



# 5 Instrumentelles

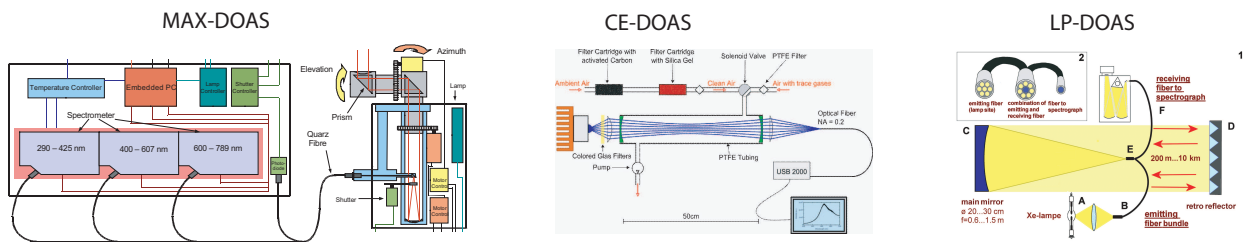


Abbildung 5.1

In diesem Abschnitt werden alle Instrumente, die in dieser Arbeit zur Messung troposphärischer Spurengase verwendet wurden, erläutert und charakterisiert. Im Laufe der Arbeit wurden drei unterschiedliche DOAS-Methoden verwendet, welche in den folgenden Unterkapiteln erläutert werden.

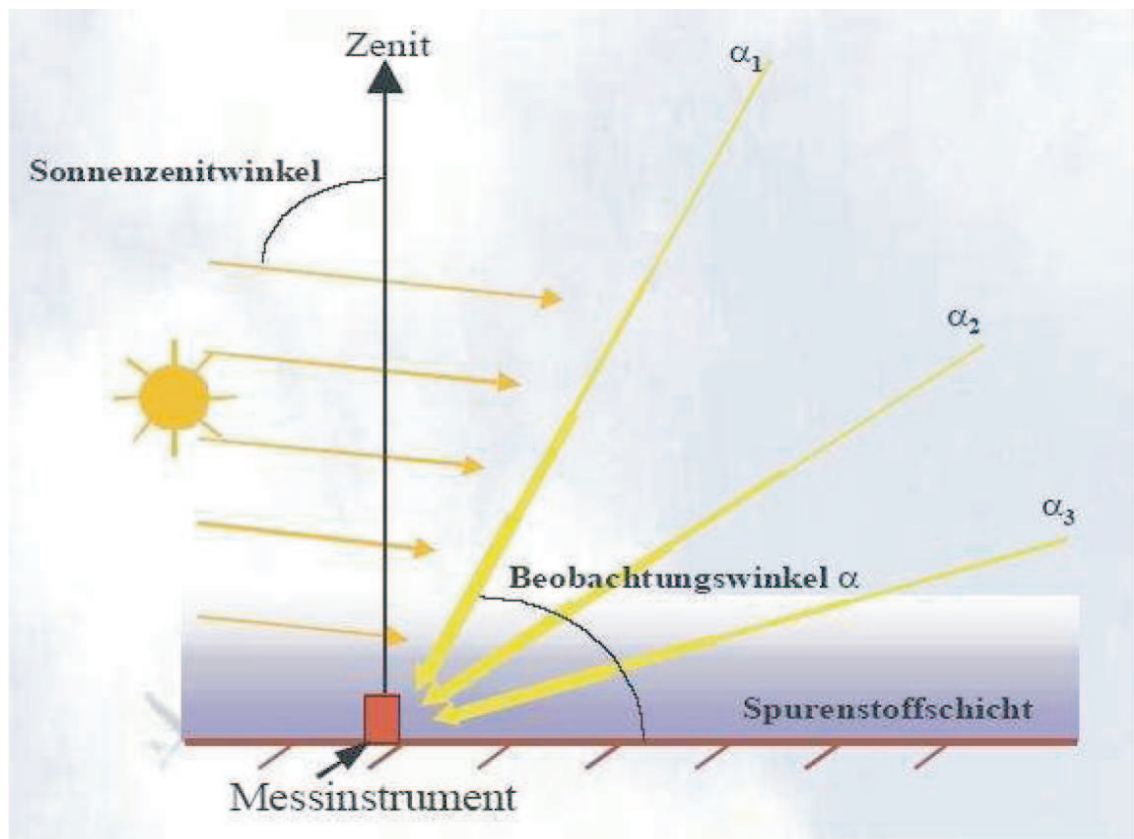
- Streulicht-Multi-AXiales-DOAS (MAX-DOAS)
- Cavity-Enhanced-DOAS (CE-DOAS)
- Langpfad-DOAS (LP-DOAS)

Jede dieser Messmethoden bietet vielfältige Möglichkeiten, jedoch auch gewisse Limitierungen. Das MAX-DOAS-Instrument ermöglicht die Fernerkundung und Rekonstruktion von Höhenprofilen der Spurengase sowie von Aerosolprofilen. Es kann jedoch nur bei Tageslicht messen, da es die Sonne als Lichtquelle verwendet und gilt daher als passives Instrument.

LP-DOAS und CE-DOAS hingegen besitzen eine eigene Lichtquelle und werden daher als aktive Instrumente bezeichnet. Sie können bei Tag und auch bei Nacht betrieben werden und Spurenstoffe messen.

Beide Instrumente verwenden Lichtwege von mehreren Kilometern, wobei der Lichtweg beim CE-DOAS auf nur wenige Meter gefaltet wird. Dies bringt jedoch den Nachteil mit sich, dass der genaue Lichtweg später erst wieder errechnet werden muss. Beim LP-DOAS hingegen wird der Lichtweg nur 2 mal durchlaufen. Ein Nachteil dieser Methode ist jedoch, dass Messungen auf räumlich beschränkten Arealen wie z.B. Schiffsmessungen, nicht möglich sind. Um ein Maximum an Informationen zu gewinnen, wurden alle Methoden im Rahmen der Möglichkeiten kombiniert.

## 5.1 Multi AXiale-DOAS Instrumente



**Abbildung 5.2:** Darstellung des Lichtwegs bei MAX-DOAS Messungen übernommen aus Balbo (2006)

Als Multi-AXis-DOAS (MAX-DOAS) bezeichnet man Sonnenstreulicht-Messungen unter verschiedenen Elevationswinkeln<sup>1</sup>. Hierbei wird die Atmosphäre unter verschiedenen Beobachtungswinkeln mittels einer Teleskopeinheit gescannt.

Der große Vorteil dieser Methode besteht darin, dass nach der spektralen Analyse der einzelnen Teleskopblickrichtungen, ein Höhenprofil der gemessenen Spurenstoffkonzentrationen errechnet werden kann. Im Gegensatz zu den aktiven Methoden (CE-DOAS und LP-DOAS) erhält man nach der Spektralanalyse bei den Streulichtmessungen keine absoluten Spurengaskonzentrationen, sondern vorerst nur schräge Säulendichte (SCD)<sup>2</sup>, welche in einem späteren Schritt dem Spurengas-Retrieval in Konzentrationen umgerechnet werden. Hierzu nutzt man die SCD eines Absorbers, dessen Konzentration bekannt ist, um den tatsächlich zurückgelegten Weg des detektierten Lichtes zu bestimmen. Häufig wird hierzu Sauerstoff oder das Sauerstoffdimer  $O_4$  genutzt, welches proportional zum Quadrat der Sauerstoffkonzentration ist. In den folgenden Unterabschnitten werden alle in den betreffenden Kampagnen verwendeten MAX-DOAS-Instrumente beschrieben.

<sup>1</sup>Als Elevationswinkel werden die Winkel der Teleskop-Blickrichtung bezeichnet (Abb.5.8).

<sup>2</sup>Die SCD bezeichnet die Summe über alle Moleküle des betreffenden Absorbers entlang des gesamten Lichtwegs.

Ein MAX-DOAS-Instrument besteht aus einem Teleskop, einer Winkelstelleinheit und einem Spektrographen. Das Teleskop dient dazu, das Blickfeld auf wenige zehntel Grad zu reduzieren, so dass die Elevationswinkel möglichst genau definiert sind und dennoch ausreichend Licht für die Messung zur Verfügung steht. Das vom Teleskop fokussierte Licht wird anschließend in den Spektrographen geleitet. Dazu kann man den Spektrographenspalt direkt an die Teleskopoptik positionieren. Meist werden zur Verbindung zwischen Teleskop und Detektor jedoch Glasfaserlichtleiter verwendet, was Aufbau und Handhabung der Instrumente enorm erleichtert. Zusätzlich vermindert die Eigenschaft von Faserlichtleitern, das eingekoppelte Licht azimuthal zu mischen, spektrale Strukturen, welche aus ungleichmäßigen Spaltbeleuchtungen resultieren [Platt and Stutz (2008)].

## Optische Grundlagen zu DOAS-Instrumenten

### Spektrometer

Um das Photonenrauschen und die Messzeit zu reduzieren (siehe Kapitel Messgenauigkeit und Fehlerberechnung) möchte man möglichst lichtstarke Systeme bauen. Die Lichtstärke ( $L$ ) eines DOAS-Systems wird maßgeblich vom Spektrographen bestimmt und kann mit der stark vereinfachten Gleichung 5.1 abgeschätzt werden.

$$L = \left( \frac{Q_{Edet} H_{det}}{(F_{\#})^2} \right) B_{Spalt} \quad (5.1)$$

Hierbei bezeichnet  $Q_{Edet}$  die Quanteneffizienz des Detektors,  $B_{real}$  die Breite des Eintrittspaltes unter Berücksichtigung des Abbildungsfehlers  $B_{real}$ ,  $H_{det}$  die Höhe des Detektors und  $F_{\#}$  die F-Zahl der Spektrographen-Optik.

Die F-Zahl  $F_{\#}$  beschreibt das Verhältnis von Brennweite  $f_{Linse}$  zu Durchmesser  $d_{Linse}$  eines abbildenden optischen Elements wie Spiegel oder Linse und ist eine Kenngröße für die Lichtstärke der Optik.

$$F_{\#} = \frac{f_{Linse}}{d_{Linse}} \quad (5.2)$$

Abbildungsfehler, welche mit kleineren  $F_{\#}$  zunehmen, verschlechtern das Auflösungsvermögen eines Spektrometers. Somit muss mit abnehmender  $F_{\#}$  der Spalt um den Betrag des Abbildungsfehlers  $B_{Fehler}$  kleiner gewählt werden, um das Auflösungsvermögen konstant zu halten (Gl. 5.3).

$$B_{real} = B_{Spalt} - B_{Fehler} \quad (5.3)$$

Die Abbildungsfehler der Optik sind in erster Ordnung proportional zu  $(F_{\#})^2$

$$\frac{B_{Fehler}}{B_{Spalt}} \approx \frac{1}{(F_{\#})^2} \quad (5.4)$$

Der genaue Wert der Proportionalitätskonstante muss aus Messungen ermittelt werden. Er liegt anhand von Berechnungen aus der Diplomarbeit von F. Klappenbach [Klappenbach (2011)] bei  $\approx 1$ . Somit ergibt sich:

$$L = \left( \frac{H_{det}}{(F_{\#})^2} \right) \left( B_{Q_{Edet}} - \frac{k}{F^2} \right) \quad (5.5)$$

Wenn bei einem Spektrometer keine Korrektur des Abbildungsfehlers vorgenommen wird, so hat jedes Spektrometer einen festen Abbildungsfehler, welcher von der F-Zahl der Optik abhängt und es existiert ein Optimum der Lichtausbeute bei einem bestimmten Verhältnis von Spaltbreite zu Abbildungsfehler der Spektrographenoptik. Ist der Abbildungsfehler Größer als das theoretische Auflösungsvermögen eines Spektrographen, so bringt auch eine Verringerung der F-Zahl keinen Lichtgewinn. Es gilt jedoch zu beachten, dass wenn der Abbildungsfehler viel kleiner wird als das Auflösungsvermögen des Spektrometers Probleme bei der Lokalisierung der Signale auftreten können und somit eine Verschlechterung der Reststruktur des DOAS-Fittes verursachen.

Die Abbildungseigenschaften eines Spektrometers wird durch die Abbildungsfunktion (PSF<sup>3</sup>) beschrieben. Die Abbildungsfunktion ist definiert als Abbildung eines idealisierten Punkts auf dem Detektor nach Durchlaufen der Optik. In der Praxis wird dies realisiert, indem man den Spektrographenspalt mit einer einzelnen atomaren Emissionslinie beleuchtet (z.B. Quecksilberdampfampe). Das Detektorsignal beschreibt nun die Faltung des Spektrographenspalts mit der Abbildungsfunktion, welche im Folgenden als Spaltfunktion bezeichnet wird. Im Idealfall sollte die Spaltfunktion gaussförmig sein. Ist der Abbildungsfehler des Spektrographen aber sehr viel kleiner als die Spaltbreite, wird die Spaltfunktion dem Spalt sehr ähnlich. Ist der Spalt rechteckig, so wird eine fast rechteckige Spaltfunktion resultieren.

Eine rechteckige Spaltfunktion erzeugt zweierlei Probleme bei der Signalprozessierung:

1. Überlagerungen dieser Abbildungsfunktion erzeugen Strukturen, welche schmaler sein können als die Abbildungsfunktion [Chance and Spurr (1997)].
2. Die Lage des Spaltes im Spektrum muss auf eine Flanke der Abbildungsfunktion beschrieben werden, da das Maximum eines Kastens nicht eindeutig ist.

Eine rechteckige Spaltfunktion kann man durch Änderung der Spaltgeometrie entgegenwirken (man verwendet keinen Eingangs-Spalt mit rechteckigem Querschnitt, sondern mit rundem Querschnitt z.B. Lichtleiter). Dies hat jedoch den Nachteil, dass man nicht den maximalen Spaltquerschnitt nutzt und man entsprechend der Verhältnisse der Flächen (Kreisfläche mit Radius 0.5 und Quadrat Kantenlänge 1) ca. 21% Licht verliert.

Man kann eine rechteckige Spaltfunktion aber auch durch Verringerung der F-Zahl und somit einer Vergrößerung der Abbildungsfehler entgegen wirken. Dies hat den Vorteil, dass mehr Licht in den Spektrographen fällt, man verschlechtert jedoch das Auflösungsvermögen.

#### **Zusammenfassung:**

Die Faltung zwischen Abbildungsfunktion und projizierter Spaltgeometrie wird als Spaltfunktion bezeichnet.

Die Spaltfunktion sollte möglichst gaussförmig sein. Die Halbwertsbreite der Spaltfunktion sollte der Breite des Spektrographenspaltes entsprechen.

Zur Steigerung des Lichteintrags in den Spektrographen sind folgende Maßnahmen möglich:

Verbreiterung des Eintrittsspalt:

Eine Verbreiterung des Eintrittsspalt hat eine Verbreiterung der Abbildungsfunk-

---

<sup>3</sup>Point Spread Function PSF bezeichnet die Punktantwort



tion und somit eine Reduzierung des Auflösungsvermögens des Spektrometers zur Folge und ist somit nur bedingt möglich.

Verringerung der  $F_{\#}$ :

Eine Steigerung der Lichtstärke durch Verringerung der  $F_{\#}$  verschlechtert die Abbildung, erhöht jedoch den Streulichtanteil [Klappenbach (2011)] und ist daher auch nur in gewissen Grenzen sinnvoll.

Steigerung der Detektoreffizienz und Detektorhöhe:

Eine Steigerung der Quantenausbeute des Detektors (Abb. 5.23) sowie die Vergrößerung der Detektorhöhe ist nicht direkt mit einer Verringerung des Auflösungsvermögens verknüpft und daher immer sinnvoll.

Spektrograph	f	F-Zahl	Det.höhe	Det.Eff. [%]	Lichtint.	Streulicht	Chip
Type	[mm]	$F_{\#}$	[mm]	350/450 nm	[A.U]	@435 nm	
Acton 300	300	3.9	6	60/60	0.237	NN	e2v-UV
OMT ct-f60	60	3.0	1.4	40/60	0.093	NN	HAM S10141
OMT ct-f60	60	3.0	0.2/1	45/60	0.066	NN	HAM S9840
USB 2000	68	3.5	0.2/1	7/65	0.0057	10%	Sony XLR
HR 2000	101	4.0	0.2/1 Linse	7/65	0.0043	10%	Sony XLR
QE 65000	101	4.0	1.4	45/60	0.052	10%	HAM S7031
AvaBench-75	75	7.0	0.2/1	60	0.012	0.20%	HAM S10420

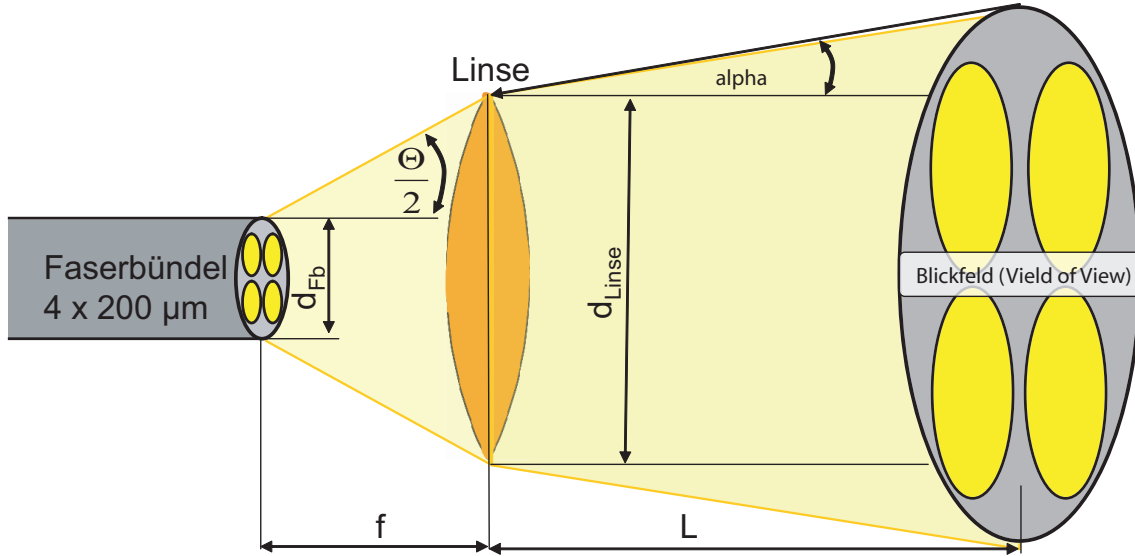
**Tabelle 5.1:** Lichtstärke-Parameter der verwendeten Spektrometer im Überblick. Zur Berechnung der Lichtstärke wurde eine Spaltbreite von  $B_{Spalt}=1$  und ein Abbildungsfehler  $B_{Fehler} = 0,28 F_{\#}$  verwendet.

## Teleskop

Die Kenngrößen eines MAX-DOAS-Teleskops sind der Öffnungswinkel ( $\alpha$ ) des Messlichtkegels (Gl. 5.7) sowie die Lichtstärke des Teleskops, welche aus der F-Zahl ( $F_{\#}$ ) der Optik hervorgeht (Gl. 5.2)<sup>4</sup>. In der Praxis möchte man gerne möglichst kompakte und preiswerte Instrumente bauen und daher die Optik so klein wie möglich gestalten. Um die Optik-Parameter passend zu wählen, muss man sich als erstes überlegen, wie groß der Öffnungskegel des Teleskops sein darf<sup>5</sup>. Der Akzeptanzwinkel ( $\Theta$ ) der Lichtleiter sollte kleiner oder gleich dem von der Linse eingekoppelten Lichtkegel sein und die Faser voll ausleuchten, da sonst durch die mischenden Eigenschaften der Fasern Licht verloren gehen kann. Bei Faserlichtleitern wird meist nicht der Akzeptanzwinkel angegeben sondern die Numerische Apertur (N.A.), welche wie folgt mit dem Akzeptanzwinkel zusammenhängt.

<sup>4</sup>Die Lichtstärke eines Streulicht-Teleskops wird nur durch die F-Zahl bestimmt! Die Verwendung größerer Linsen bei gleichbleibender F-Zahl verkleinert lediglich den Öffnungskegel der Sichtfeldes, erhöht aber nicht die Lichtausbeute!

<sup>5</sup>Da die meiste Information bei niedrigen Blickwinkeln zu erhalten sind, möchte man gerne mit einer Auflösung von unter  $1^\circ$  Messen können. Es empfiehlt sich daher den Öffnungswinkel des Teleskops  $\theta \leq 0.7^\circ$  zu halten



**Abbildung 5.3:** Schematischer Aufbau eines MAX-DOAS Teleskops. Die Linse, koppelt das Licht aus dem Teleskopblickfeld (FOV) in das aus vier Fasern bestehende Faserbündel ein.

$$N.A. = \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (5.6)$$

#### Berechnung des Teleskop-Öffnungswinkels $\alpha$ .

MAX-DOAS Teleskope werden so justiert, dass die Bildebene des Systems in erster Näherung im Unendlichen liegt. Daher ist der Bildabstand  $L \gg$  als die Brennweite  $f_{Linse}$  und es gilt:

$$\alpha = \arctan\left(\frac{d_{Fb}}{2f}\right) \quad (5.7)$$

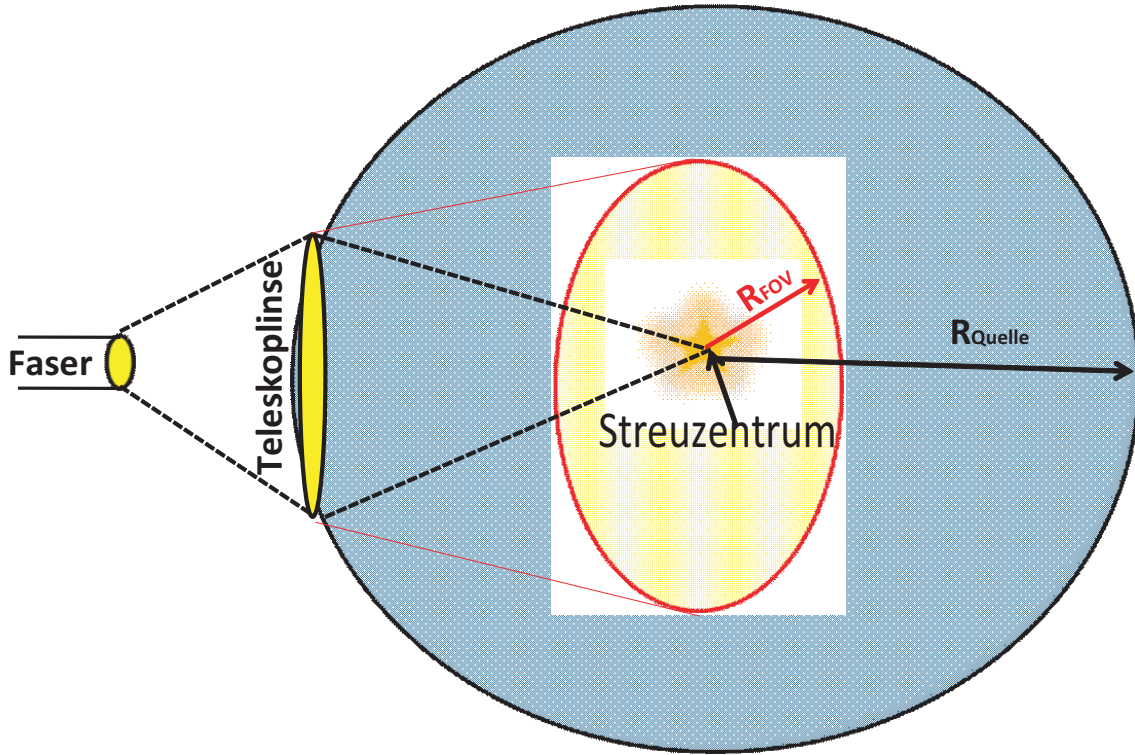
Umgestellt zur Berechnung der Brennweite  $f_{Linse}$ , der Teleskoplinse bei bekanntem Faserdurchmesser und Öffnungswinkel  $\alpha$ .

$$f_{Linse} = \frac{\frac{d_{Fb}}{2}}{\tan \alpha} = \arctan\left(\frac{2}{F_{\#}}\right) \quad (5.8)$$

Beispiel: Man verwendet ein Faserbündel mit  $7 \times 100 \mu\text{m}$  und einem Durchmesser  $d_{FB}$  von  $350 \mu\text{m}$  mit einer N.A. von 0,22, dies entspricht einer  $F_{\#} \approx 3$  und möchte einen Teleskopöffnungswinkel von  $0,5^\circ$ , so ergibt sich aus Gl. 5.8 eine Brennweite  $f = 20 \text{ mm}$ . Setzt man nun die gewünschte  $F_{\#}=3$  in Gl. 5.2 ein, ergibt sich der minimale Linsendurchmesser  $d_{Linse} = 6,6 \text{ mm}$ . Eine größere Linse als 6,6 mm hat keinen Lichtgewinn mehr zur Folge, da das zusätzliche Licht den Akzeptanzwinkel ( $\Theta$ ) der Faser überschreitet und nicht mehr in die Faser einkoppelt.

Im Folgenden wird die Lichtstärke  $I_{Teleskop}$  des Teleskops berechnet und gezeigt, dass diese nicht von der Linsengröße abhängt.

Hierzu betrachten wir ein einzelnes Streuzentrum (Abb. 5.4) in dem Abstand  $R_{Quelle}$  zur Teleskoplinse. Dieses Streuzentrum strahlt die auf 1 normierte Strahlung ku-



**Abbildung 5.4:** Skizze für Berechnung der Teleskoplichtstärke.

gelförmig aus. Der Anteil der Lichtintensität eines Streuzentrums, welcher auf die Teleskoplinse trifft und in die Faser eingespeist  $I_{teleskop}$  wird, entspricht dem Verhältnis der Kugeloberfläche des Streuzentrums mit Radius  $F_{Kugel(R_{Quelle})}$  und der Fläche der Teleskoplinse  $F_{Linse}$  mit Radius  $R_{Linse}$ . Dies muss nun noch mit der Anzahl aller Streuzentren multipliziert werden und wir erhalten das Verhältnis des von den Streuzentren ausgestrahlten Lichts zu dem vom Teleskop empfangenen Licht.

$$I_{Teleskop} = \left( \frac{F_{Linse}}{F_{Kugel(R_{Quelle})}} \right) (Anzahl der Leuchtpunkte) \quad (5.9)$$

mit

$$F_{Kugel(R_{Quelle})} = 4\pi(R_{Quelle})^2 \quad (5.10a)$$

$$F_{Linse} = \pi(R_{Linse})^2 \quad (5.10b)$$

Die Anzahl der Streuzentren, welche die Teleskoplinse beleuchten, entspricht der Fläche des Teleskop-Blickfeldes  $F_{FOV}$ .

$$I_{Teleskop} = \left( \frac{\pi R_{Linse}}{4\pi R_{Quelle}} \right)^2 F_{FOV} \quad (5.11)$$

$$F_{FOV} = \pi R_{FOV}^2 \quad (5.12)$$

Der Radius des „FOV“ ergibt sich aus dem Teleskop-Öffnungswinkel  $\alpha$  zu:

$$R_{FOV} = \tan \alpha \ R_{Quelle} \quad (5.13a)$$

$$R_{FOV} = \frac{d_{FB}}{2f_{tele}} R_{Quelle} \quad (5.13b)$$

Hierbei bezeichnet  $d_{FB}$  den Durchmesser der Fasern, welche zum Spektrographen führen und  $f_{tele}$  die Brennweite des Teleskops.

$$I_{Teleskop} = \pi \left( \frac{R_{Linse}}{4R_{Quelle}} \right)^2 \left( \frac{d_{FB}}{2f_{tele}} R_{Quelle} \right)^2 \quad (5.14)$$

$$I_{Teleskop} = \pi \left( \frac{R_{Linse} d_{FB}}{8f_{tele}} \right)^2 \quad (5.15)$$

mit

$$F_{\#tele} = \frac{f_{tele}}{2R_{Linse}} \quad (5.16)$$

folgt

$$I_{Teleskop} = 16\pi \frac{d_{FB}}{F_{\#tele}} \quad (5.17)$$

Die Lichtstärke des Teleskops ist somit weder von der Größe der Linse  $R_{Linse}$  noch vom Abstand der Beobachtungspunkte  $R_{Quelle}$  abhängig, sondern nur vom Verhältnis zwischen Brennweite und Durchmesser  $\frac{f_{tele}}{2R_{Linse}}$  der Linse. Dies ist nach Definition die Teleskopöffnung  $F_{\#tele}$ .

Um das Blickfeld des Teleskops möglichst klein zu halten und dennoch mit möglichst hohen Spektrographen-Spaltmaßen  $H_{Det}$  zu arbeiten, werden bei den MAX-DOAS Instrumenten Transferoptiken aus Faser-Lichtleitern, sogenannte Querschnittswandler, benutzt. Das vom Teleskop auf eine runde Fläche projizierte Licht wandelt der Querschnittswandler auf einen spektrographenseitig länglichen Spalt (Abb. 5.13). Dabei sollte die  $F_{\#}$  des Spektrographen mit der Numerischen Apertur (N.A.)<sup>6</sup>, der Lichtleiter sowie des  $F_{\#}$  Teleskops abgestimmt sein. Dies ist in der Praxis schwierig, da Quarzfaser-Lichtleiter nicht mit beliebiger N.A. erhältlich sind. Die verwendeten Lichtleiter hatten eine N.A. von 0.22, dies entspricht einer F-Zahl von  $F_{\#}=3$ .

## 5.1.1 Komponenten im Einzelnen

### Spektrograph

Der Spektrograph ist das Kernstück eines jeden DOAS-Systems. Die wichtigsten Kenngrößen eines Spektrographen sind sein Messbereich (spektrale Breite), Auflösungsvermögen, Streulicht und das Signal-zu-Rausch-Verhältnis (SNR).

Als Auflösungsvermögen wird in dieser Arbeit die Halbwertsbreite FWHM der Abbildungsfunktion<sup>7</sup> bezeichnet.

Das SNR beschreibt die Relation der mittleren Leistung des Nutzsignals zur mittleren Rauschleistung.

---

<sup>6</sup>Die N.A. eines Lichtleiters Gl. 5.6 beschreibt den Akzeptanzwinkel der Faser.

<sup>7</sup>Die Abbildungsfunktion (PSF) gibt an, wie ein punktförmiges Objekt durch das System abgebildet würde.

Als Streulicht wird hier Licht bezeichnet, welches an Bauteilen des Spektrometers so gestreut wird, dass es nicht auf seinem vorgesehen Weg über das dispersive Element (Gitter) des Spektrographen auf den Detektor trifft und somit das SNR reduziert. Im Unterschied zu elektronischem Rauschen ist Streulicht sehr schwer zu charakterisieren, da es erst mit der Beleuchtung des Spektrographenspaltes auftritt und leicht mit dem eigentlichen Signal verwechselt werden kann.

Streulicht wird bei der DOAS Analyse (DOAS Fit) durch das Anfitten eines Additiven Polynoms (ähnlich der Breitbandigen Absorptionsstrukturen (vgl. Kapitel 4)) berücksichtigt, kann hierdurch aber nie vollständig eliminiert werden und erhöht die Reststruktur des Fittes. Da der für die Langzeitmessung eingesetzte UV-Spektrograph der Firma OMT sehr große Streulichtprobleme hatte, wird dieses Thema hier etwas ausführlicher behandelt. Um das Streulicht bei einer bestimmten Wellenlänge zu quantifizieren, muss man monochromatisches Licht durch den Eintrittspalt des Spektrographen senden und die Signalerhöhung auf den nicht in diesem Wellenlängenbereich befindlichen Detektorbereichen messen. Das Gesamtstreulicht erhält man dann, durch Variation des monochromatischen Lichtes über den gesamten Messbereich und anschließendes Aufsummieren der jeweiligen Streulichtanteile.

### Streulichtreduktion und Filter

Um Streulicht wirkungsvoll zu eliminieren müssen die Quellen des Streulichts genau identifiziert werden. Die Quellen für das bei den OMT ct-f60 beobachteten Streulichtes waren:

- Überstrahlen der Optischen Elemente (Spiegel, Gitter)
- Vom Gitter reflektierte 0.Ordnung überstrahlt Spiegel
- Reflektion von IR Licht 1.Ordnung über Gehäusewand auf den Detektor
- Fehlen jeglicher Blenden und Lichtfallen
  1. Blende zur N.A.-Anpassung von Faser auf Spektrographenoptik (verhindert das Überstrahlen des 1. Spiegels).
  2. Blende zum reduzieren der 0.Ordnung.
  3. Blende gegen Überstrahlung des Gitters und Beleuchtung des Detektors.
  4. Blende gegen Reflektion des IR-Licht an der Gehäusewand neben Spiegel 2.

Überstrahlen der optischen Elemente eines Spektrographen entsteht, wenn die  $F_{\#}$  des Spektrographen kleiner ist, als die  $F_{\#}$  des Teleskopes. Hierdurch gelangt Licht in den Innenraum des Spektrometers, welches nicht auf das Gitter fokussiert werden kann und den Streulichtanteil erhöht. Während diffuses Streulicht einen konstanten Offset am Detektor verursacht, können Reflektionen an Kanten Strukturen in den Spektren verursachen. Das Einkoppeln von Licht mit großem Öffnungswinkel ( $F_{\#}$ ) in den Spektrographen ist jedoch oft unumgänglich, da der Akzeptanzwinkel von Faserlichtleitern nicht beliebig gewählt werden können und Faserlichtleiter meist eine

N.A. von 0.22 besitzen, dies entspricht einem Öffnungskegel von  $F_{\#}=3$ . Um diese Streulichtquelle zu vermeiden sollte daher hinter den Eintrittspalt eine Blende, welche die  $F_{\#}$  des Eintrittslichtes immer auf die  $F_{\#}$  des Spektrographen reduziert.

Trifft das Licht nun im weiten Verlauf auf das Gitter so wird es in unterschiedliche Ordnungen aufgespalten Abb.5.6. Zur Messung wird meist nur der Anteil der 1. oder -1.Ordnung verwendet. Die Anteile der anderen Ordnungen müssen innerhalb des Gehäuses absorbiert werden. Dabei ist der Anteil der 0.Ordnung der wichtigste da dieser den Lichtstärksten Anteil darstellt. Am einfachsten und effektivsten behandelt man das Licht der 0.Ordnung indem man es vom Gitter auf den ersten Spiegel zurückreflektiert und den danach wieder zum Spalt fokussierten Lichtstrahl direkt auf den Eintrittspalt zurückwirft oder das Licht neben dem Eintrittspalt in einer Lichtfalle fängt. Hierfür ist es unbedingt notwendig, dass der 1. Spiegel groß genug ist, da dieser sonst überstrahlt wird und eine Quelle für Streulicht darstellt, wie in Abb.5.6 zu sehen.

Das Licht der 1. und 2. Ordnung ist nicht so einfach zu handhaben, da nicht wie das Licht der 0.Ordnung auf einen Punkt fokussiert werden kann. Hierzu müssen großflächige Lichtfallen an den entsprechenden Stellen im Gehäuse angebracht werden. In Bereiche welche vom Strahlengang des Lichts nie gekreuzt werden, sollen vorsorglich Blenden Eingebaut werden, damit der Detektor so gut wie möglich von Streulicht abgeschattet wird. Wie man in Abbildung 5.1.1 erkennt wird das in den Spektrographengitter kommende Licht der -1. und -2. Ordnung nicht nur auf den zweiten Spiegel gelenkt und von diesem auf den Detektor fokussiert, sondern es gelangt auch rotes Licht welches ausserhalb des zu detektierenden Spektralbereichs liegt vom Spiegel auf die Gehäusewand und von dort auf den Detektor. Dieser Anteil des Streulichts lässt sich durch Einsatz eines geeigneten Filters<sup>8</sup> eliminieren, welcher für Wellenlängen ausserhalb des Messbereiches nicht durchlässig ist.

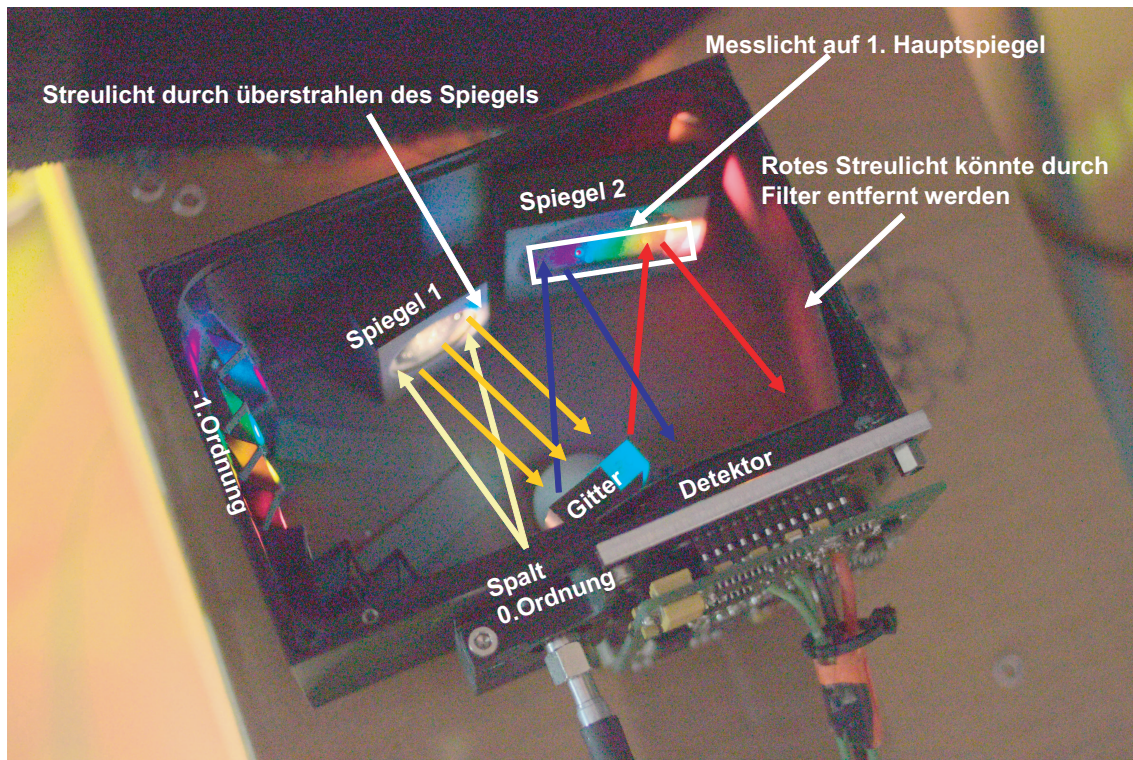
#### Acton 300

Da bei DOAS-Messungen Differenzen zwischen einem Referenzspektrum und dem Messspektrum gebildet werden ist es notwendig, dass der Spektrograph über die Dauer der Messung optisch stabil bleibt. Weiterhin sollte der Spektrograph möglichst lichtstark sein und seine charakteristische Abbildungsfunktion sollte sich möglichst wenig über den Spektralbereich des Spektrographen ändern. Aufgrund der größeren Brennweite des Acton 300 Abb.5.7 ist der Spektrograph im Vergleich zu den Miniatur Spektrometern empfindlicher gegenüber Temperaturschwankungen und muss sehr gut Temperaturstabilisiert werden. Temperaturänderungen haben bei diesem Spektrographen nur eine geringe Auswirkung auf die Abbildungsfunktion, verursachen jedoch eine Verschiebung der Wellenlängenkalibration. Die Änderung der Abbildungsfunktion wird bei größeren Brennweiten aufgrund der geringeren Krümmung der Bildebene kleiner. Die Lichtstärke des Spektrographen wird maßgeblich von seiner F-Zahl bestimmt, siehe Gleichung 5.1. Aus der Definition der F-zahl Gl. 5.2 kann man aber erkennen, dass man sehr große Spiegel verwenden muss, um einen Lichtstarken Spektrographen mit niedriger  $F_{\#}$  zu bauen. Unter diesen Gesichtspunkten ist der Acton 300 mit einer Brennweite  $f=300$  mm und einer F-Zahl  $F_{\#}=3,9$  und des hohen Detektors der lichtstärkste Spektrograph welcher bei den Messungen verwendet wurde.

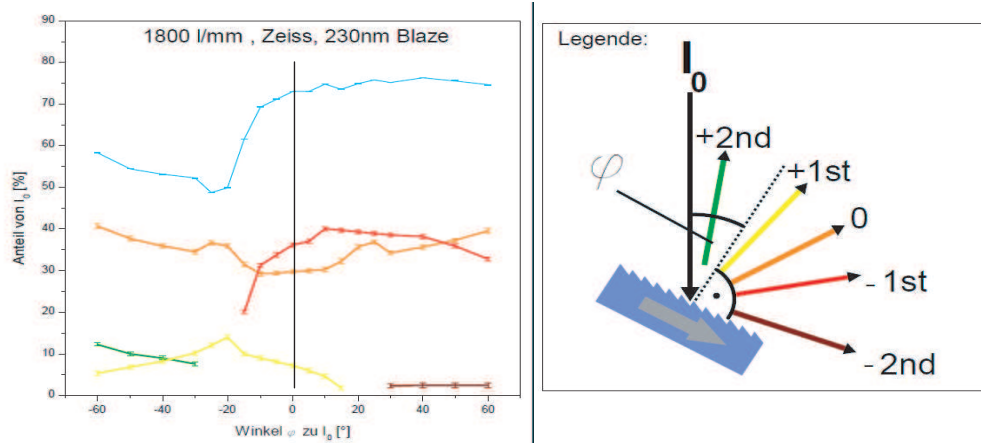
---

<sup>8</sup>Bei den UV Spektrometern wurde ein BG 40 Filter von Shott verwendet.



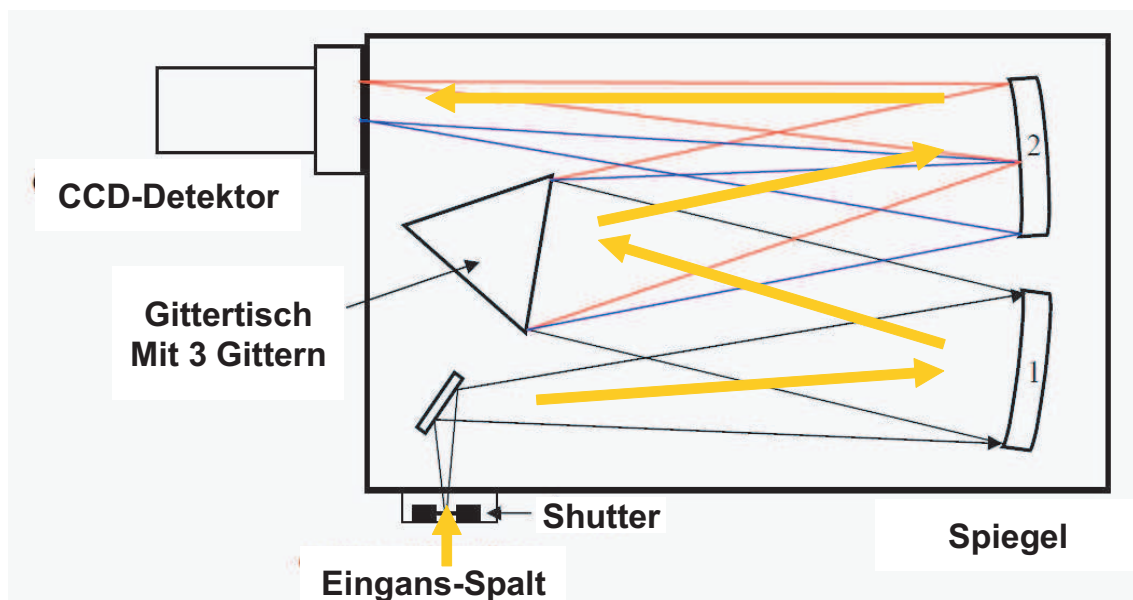


**Abbildung 5.5:** Einblick in einen OMT ct f60 Spektrograph. Die Lichtverhältnisse innerhalb des Spektrographen sind gut zu erkennen, da das Bild mit sehr langen Belichtungszeiten ohne externe Beleuchtung aufgenommen.



**Abbildung 5.6:** Die Abbildung zeigt die bei 405 nm gemessenen auf die Eingangsintensität  $I_0$  normierten Intensitäten der verschiedenen Ordnungen für verschiedene Gitter in Abhängigkeit vom Gitterwinkel  $\phi$ . Graphik übernommen und Zitiert aus der Diplomarbeit von [Klappenbach (2011)].

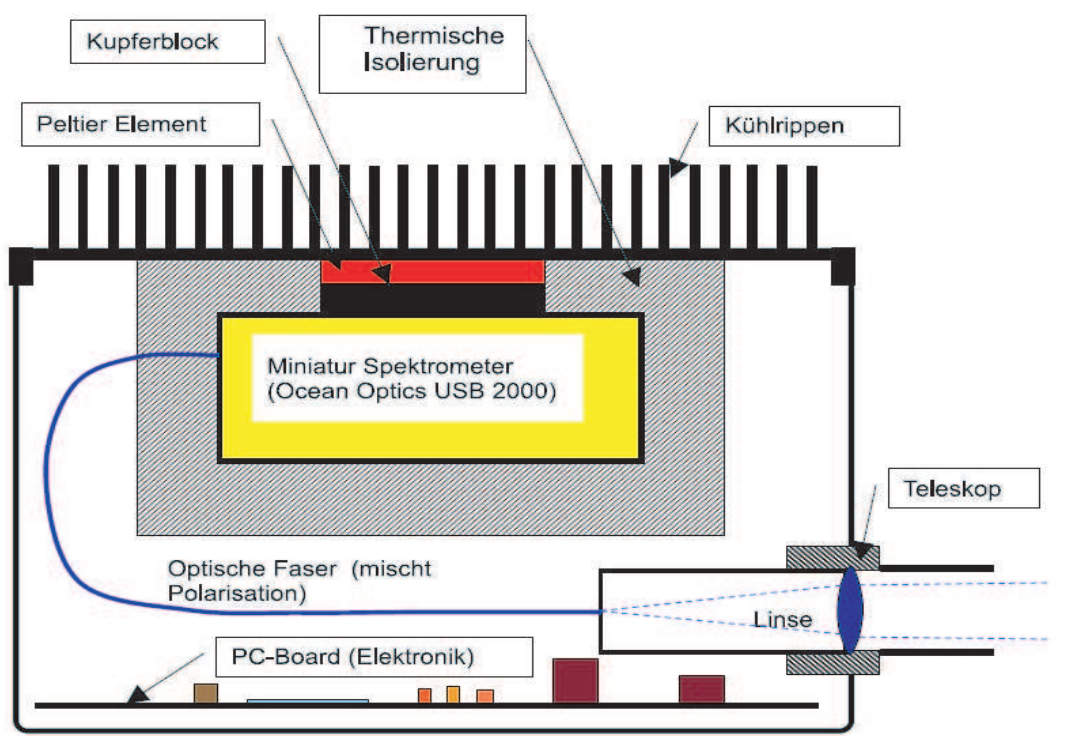
Weitere Informationen zu Spektrometern in DOAS Systemen können in den Arbeiten von [Klappenbach (2011)] und [Pöhler (2010)] nachgeschlagen werden.



**Abbildung 5.7:** Lichtwegs eines Cherney Turner Spektrographen anhand einer schematischen Darstellung des eines Acton 300 Spektrographen welcher sowohl bei Schiffsmessungen als auch bei den Langpfadmessungen verwendet wurde.



### 5.1.2 Mini-MAX-DOAS



**Abbildung 5.8:** Schematischer Aufbau eines Mini-MAX-DOAS Instrumentes übernommen aus Balbo (2006)

Als Mini-MAX-DOAS wird in dieser Arbeit ein MAX DOAS Instrument der Firma Hoffmann Messtechnik (HMT) bezeichnet. Optik, Spektrograph und Schrittmotor zum Einstellen der Blickrichtung, sowie die dazugehörige Elektronik, welche den Spektrograph temperiert, den Schrittmotor steuert und einen Analog Digital Konverter (ADC) zum Auslesen instrumentenspezifischer Parameter wie Betriebsspannung sind kompakt in einem luftdichten Gehäuse untergebracht. Aufgrund seiner kompakten Bauform ist das Mini-MAX-DOAS ein sehr flexibel einsetzbares Instrument und wird hauptsächlich für mobile Einsätze unter erschwerten Bedingungen verwendet. Da bei diesem Instrument der Spektrograph direkt mit der Optik in ein Gehäuse verbaut und somit meist im Freien steht, ist bei sehr großen Temperaturschwankungen schwieriger die thermische Stabilität der Instruments zu erhalten. Daher wurde beim Aufbau auf der CVAO ein Sonnenschutz installiert (Abb. 5.8). Das dadurch konnten die thermischen Schwankungen stark reduziert werden und die Spektrographentemperatur während der gesamten Messdauer von 15 Monaten auf 0.2 °C konstant gehalten werden Abb.5.9.

Schwachstellen des Mini-MAX-DOAS sind der im UV-Bereich lichtschwache Spektrograph, der außenliegende Motor und die elektrischen Steckverbindungen. Besonders die sehr empfindlichen Steckverbindungen führten bei vorherigen Kampagnen und auch bei dieser zu Ausfällen der Instrumente. Auch in diesem Aufbau sind die Stecker Buchsen nach 15 Monaten aus dem Gehäuse korrodiert, so dass dies zu einem Ausfall des Instrumentes führte, der Motor des Instruments zeigte auch sehr starke

Korrosions Erscheinungen, so dass dieser wahrscheinlich auch bald ausgefallen wäre. Aus diesen Gründen wurde Entschieden bei der Neuinstallation des Instrumentes den Spektrographen von der Teleskopoptik zu trennen und diesen in dem temperierten Container der University of East Anglia unterzubringen. Auch sollte ein lichtstärkerer Spektrograph verwendet werden, was aus baulichen Gründen in einem solch kleinen Gehäuse nicht möglich gewesen wäre. Optik:

Zur optische Einkopplung des Lichts wurde eine Quarzlinse mit einer Brennweite  $f=40$  mm und einem effektiven Durchmesser  $d=20$  mm verbaut. Diese fokussiert Licht auf einen Querschnitts Wandler bestehend aus einem Faserbündel mit  $4 \times 200 \mu\text{m}$  UV-licht transmittiven Quarzfasern mit einer Numerischen Apertur von 0.22. Diese sind Teleskopseitig quadratisch angeordnet und haben einem Gesamt Durchmesser  $d_{fb} = 500 \mu\text{m}$ . Spektrographen seitig sind die Fasern übereinander angeordnet, so dass dort ein Spalt mit  $\approx 1$  mm Höhe realisiert wird. Aus Gleichung 5.7 ergibt sich der Teleskop Öffnungswinkel  $\alpha$  zu  $\approx 0,72^\circ$ . Die Numerische Apertur (N.A) des Teleskops N.A. ergibt sich aus Gleichung 5.6 zu 0.24 und überstrahlt somit den Akzeptanzwinkel der Faser so das diese mit der N.A. der Faser von 0.22 in den Spektrographen ein koppelt. Zur Reduktion des Streulichtanteils wurde ein BG 3 Filter der Firma Schott im Strahlengang verbaut, welcher den Lichteinfall unter 300 nm und im Bereich von 500-700 nm unterbindet.

Spektrograph:

Das Mini-Max-DOAS verwendet einen USB 2000 Spektrographen der Firma Ocean Optics. Der nach dem Cherny Turner Prinzip aufgebaute Abb.5.7 Spektrograph besitzt eine Brennweite von 60 mm, ein 2400 Linien/mm holografisches Gitter und einem  $100 \mu\text{m}$  Spalt. Dies ergibt einen Spektralbereich von 319 nm - 458 nm und eine Halbwertsbreite (FWHM) der Spaltfunktionfunktion <sup>9</sup> von 0.63 nm bei der 404 nm Quecksilber Emissionslinie. Der USB 200 verwendet einen Sony ILX Chip, welcher nur durch Aufbringen eines wellenlängenverschiebenden Mediums auf die Detektoroberfläche zur Detektion von Licht unterhalb 400 nm geeignet ist. Dies ergibt eine nur mäßig befriedigende Quantenausbeute von ca. 5-7 Prozent unterhalb 400 nm (Abb. 5.23).

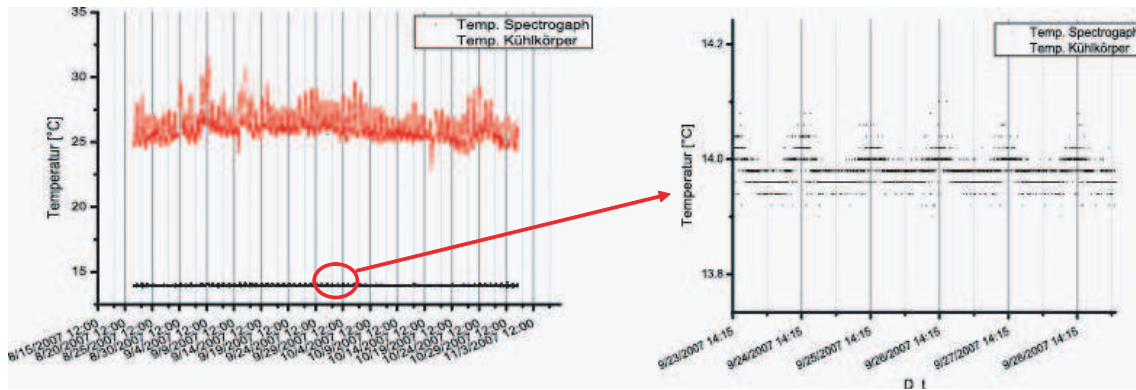
Kühlung:

Zur Reduktion des Dunkelstroms und zur Stabilisierung der optischen Eigenschaften, wurde die Optische Bank des Spektrographen und somit auch der Chip mittels der in der HMT-Elektronik integrierten Temperaturregelung auf eine Temperatur von  $14^\circ\text{C}$  stabilisiert, diese Temperatur wurde über die gesamte Messzeit bis auf  $0,2^\circ\text{C}$  genau reguliert, siehe Abbildung 5.9.

Weitere Informationen über das Instrument und den Messaufbau können in der Diplomarbeit von Jessica Balbo [Balbo (2006)] nachgeschlagen werden.

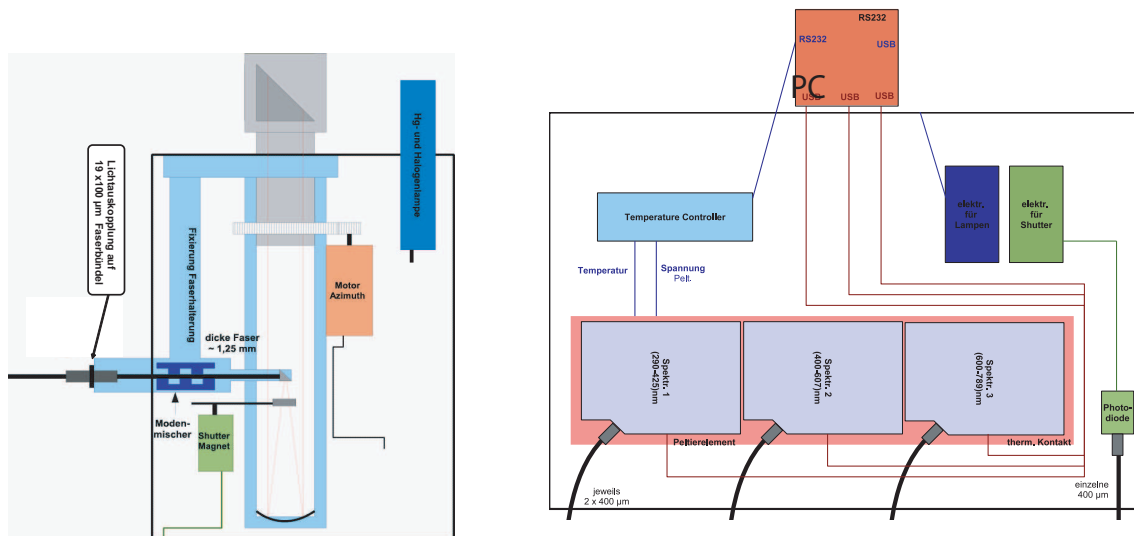
---

<sup>9</sup>Die Spaltfunktion ist die Sprungantwort des Instruments auf eine Deltafunktion bei einer Wellenlänge

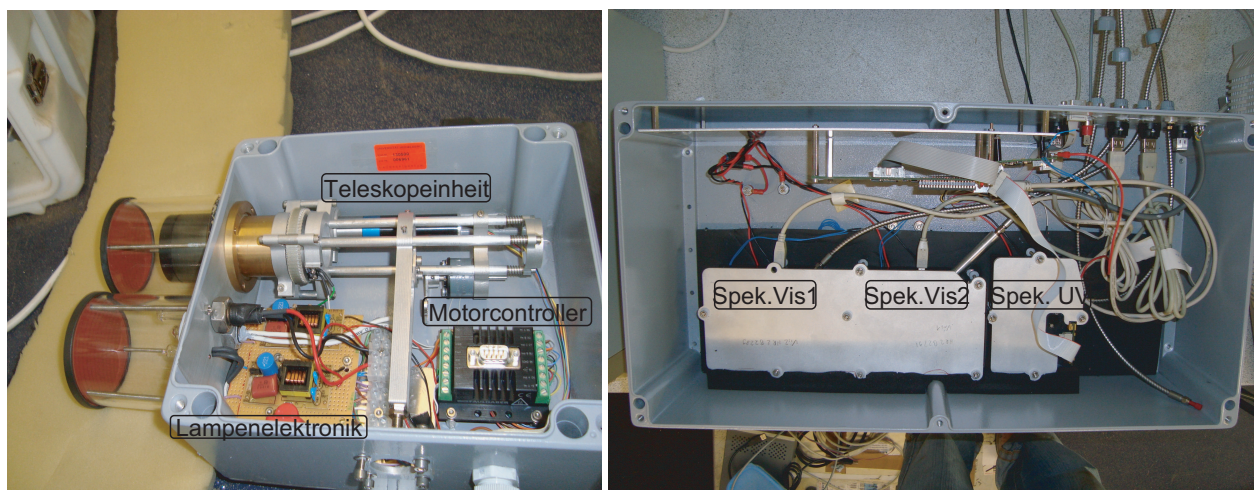


**Abbildung 5.9:** Rechts: Temperaturverlauf über 3 Monate des Mini-MAX-DOAS Instrumentes am Kühlkörper (rot) und an der Spektrographenseite (schwarz). Links: Temperaturverlauf an der Spektrographenseite über mehrere Tage. Es sind Temperaturschwankungen von  $0.2^{\circ}\text{C}$  zu erkennen mit Maximalwert um die Mittagszeit.

### 5.1.3 Multi-MAX-DOAS



**Abbildung 5.10:** Aufbauschema Multi-MAX-DOAS Teleskop und Spektrographenbox



**Abbildung 5.11:** Bilder von Multi-MAX-DOAS Teleskop und der Spektrographen Box

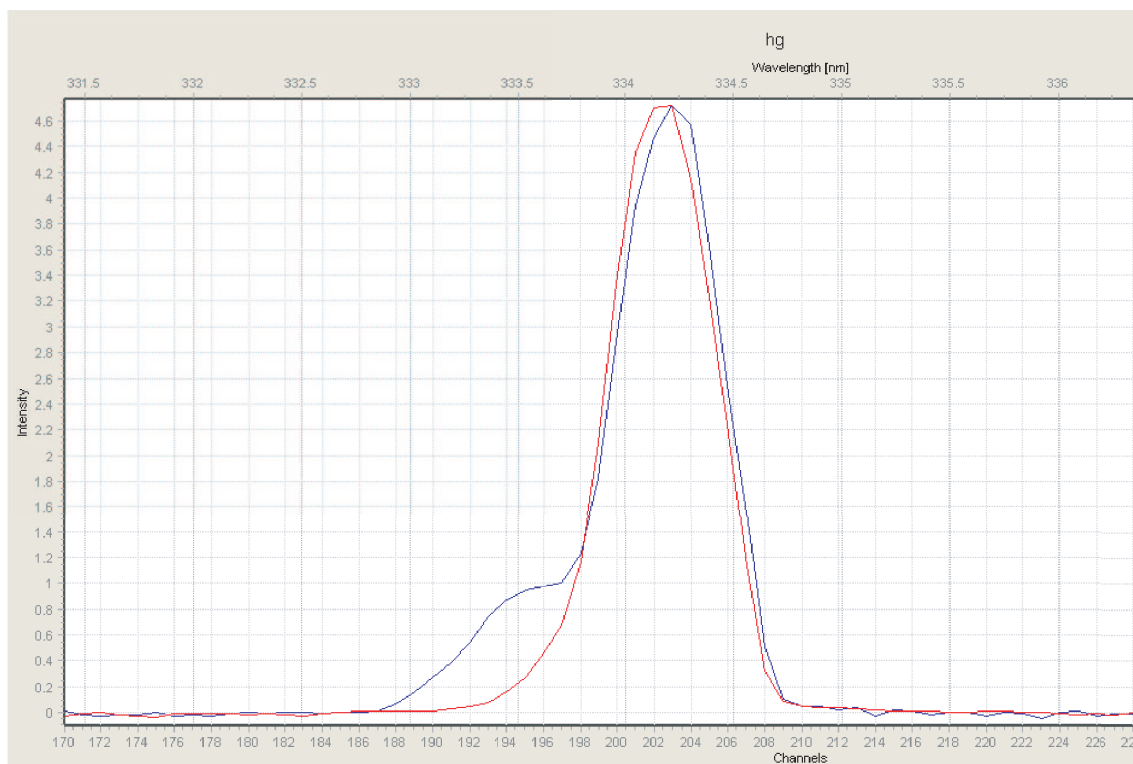
Das Multi-MAX-DOAS Instrument ist ein Eingebau nach einer Konstruktion von Selami Yilmaz [Yilmaz (2012)] aufgebaut. Es ersetzte bei den Langzeitmessungen auf der CVAO das Mini-MAX-DOAS mit ersten Messungen ab September 2009. Bei der Konstruktion wurde darauf geachtet, dass das Teleskop von der Spektrographeneinheit entkoppelt ist, so dass die temperaturempfindlichen Spektrometer im Inneren des Messcontainers stationiert sind, während der temperatureunempfindliche Teleskopteil außerhalb des Containers platziert wurde (Abb. 5.11).

Die Erneuerungen des Multi-MAX-DOAS Instrumentes gegenüber des Mini-MAX-Teleskops sind:

1. Erhöhte mechanische Stabilität und Korrosionsschutz

- a) Korrosionsschutz der Optik sowie der Kalibrationslampen durch Quarzglaszylinder.
  - b) Verwendung eines korrosionsbeständigen Kunststoff Gehäuse.
  - c) Elevation Stellmotoren innerhalb der schützenden Gehäuse
2. Automatisierung der Messungen
- a) Im Instrument integrierte Quecksilber und Neonlampe sowie Halogenlampe ermöglichen automatische Aufnahme von Kalibrationsspektren.
  - b) Integrierte Lichtabblendung, ein Verschluss (Shutter) ermöglicht automatische Dunkelstrom und Offsetmessungen.
3. Höhere spektrale Stabilität
- a) Durch Entkopplung von Teleskopoptik und Spektrographen Einheit, welche in einem klimatisierten Raum untergebracht ist, konnte die Temperaturstabilität der Spektrographen erhöht werden.
4. Steigerung der Photonenstatistik
- a) Im UV-Bereich konnte aufgrund des Einsatzes eines Back-Thinned Detektors die Quantenausbeute gesteigert werden.
  - b) Die Verwendung eines Lichtleiters mit Querschnittswandlers steigert den Lichteintrag in die Spektrometer.
5. Erweiterung des spektralen Messbereichs durch den Einsatz von drei anstatt bisher einem Spektrometer.

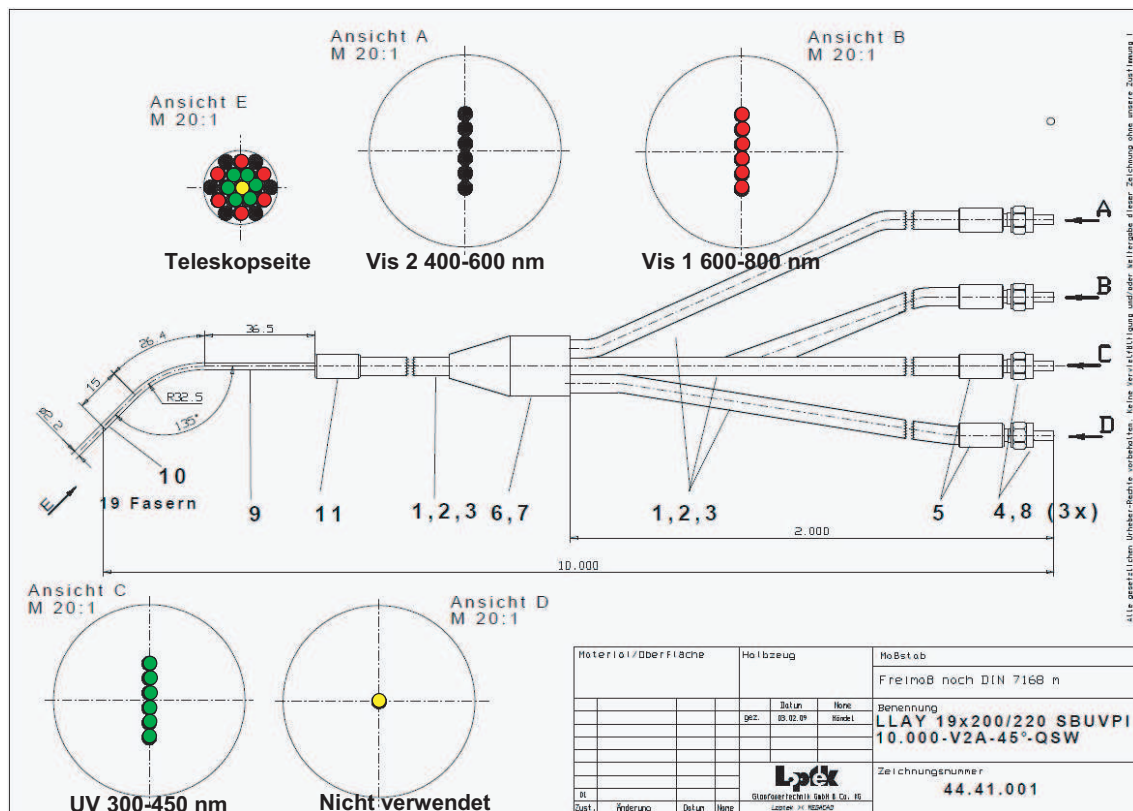
Alle Erneuerungen haben sich sehr bewährt, jedoch zeigte sich das die Umstellung auf die Spektrographen der Firma OMT mit sehr großen Schwierigkeiten verbunden war. Es musste das für die Steuerung der Messung und der Spektrographen verwendete Messprogramm „Minimax“ so umprogrammiert werden, dass die neuen Spektrographen angesteuert werden konnten. Diese Verzögerung verhinderte jedoch ausgiebige Tests der Spektrometer. Es stellte sich nach der Installation des Instrumentes heraus, dass der OMT Spektrometer sehr viel Streulicht hat und dass dies den Vorteil der höheren Quantenausbeute des Detektors wieder zunichte machte. Eine Nachrüstung mit Streulichtblenden während der Intensivkampagne „Halocave 2010“ brachte zwar Verbesserungen siehe (Abb. 5.12), konnte die Nachweisgrenze für BrO aber nicht signifikant senken. Auch stellte sich der nicht aktiv gekühlte Back Thinned Detektor (Hamamatsu S9840) als nicht optimal für spektroskopische Anwendungen heraus, da dieser sehr empfindlich auf elektro-magnetische Strahlung reagiert und leichte Strukturen bei Wellenlängen von 400 nm erzeugt. Es sei angemerkt, das der Bau dieser Spektrometer in dieser Konfiguration, so noch nicht verwendet wurde und die Firma „Ocean Optics“ ein halbes Jahr nach dem Aufbau unseres Instrumentes auch ein Spektrometer „Maya 2000“ mit diesem Chip auf den Markt brachte, den Chip aber nach etwa sechs Monaten wechselte. Dies zeigt, dass die Wahl eines Detektors nicht trivial ist und Probleme entstehen können, welche man aufgrund des Datenblattes nicht erwartet hätte. Wegen diesen Umständen, konnte die Nachweisgrenze im Vergleich zum USB 2000 nicht reduziert werden und erhöhte sich im Vis-Bereich. Diese Probleme haben uns dazu bewogen, die Spektrographen auszutauschen. Ende Oktober 2012 wurde der UV-Spektrometer 300 nm -



**Abbildung 5.12:** Spaltfunktion der 334 nm Quecksilber-Emissionslinie (blau) vor Einbau einer Spaltblende und (rot) nach dem Einbau der Spaltblende in einen OMT-Spektrographen, welcher in dem CVAO-Multi-MAX-DOAS- (vgl. Abb. 5.10) Instrument für den UV-Bereich verwendet wurde.

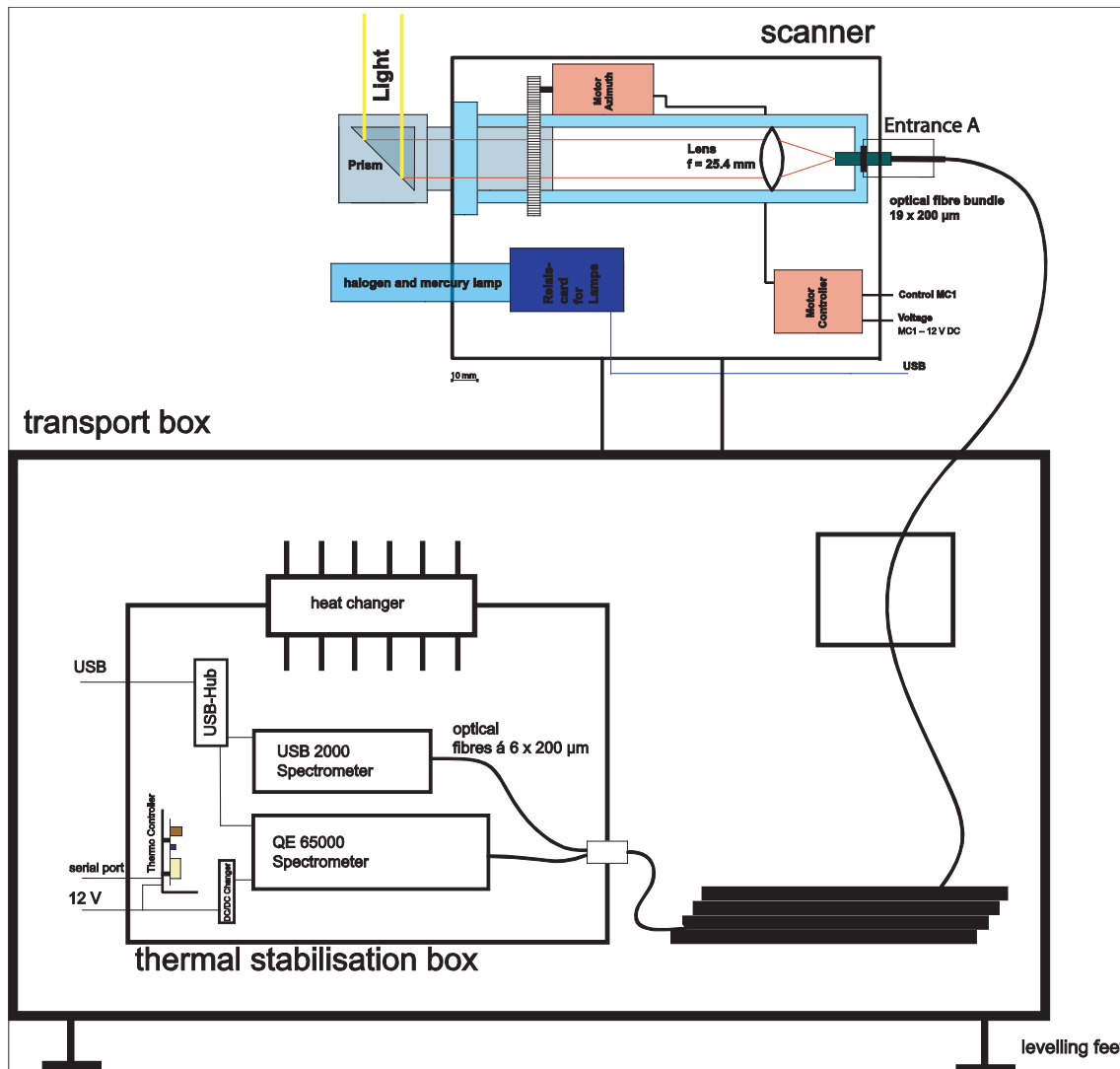
450 nm gegen einen streulichtoptimierten OMT-ctf-60 mit aktiv gekühltem Hamamatsu S10141 Detektor getauscht. Der Vis1-Spektrometer (Ocean Optics HR 2000 400 nm - 600 nm) gegen einen (AVANTIS AVABench-75 400 nm-600 nm mit „ultra low stray light“ Konfiguration getauscht. Die ersten Auswertungen der neuen Instrumentation zeigen eine deutliche Reduzierung der Nachweisgrenze (siehe Kapitel Messungen). Weitere Informationen über den Aufbau und die Instrumente können unter [Holla (2008)] nachgeschlagen werden.





**Abbildung 5.13:** Faserbündel des Multi-MAX-DOAS Instruments mit 4-fach Y-Faser 19x200  $\mu\text{m}$  Solarisationsbeständige Quarzglaslichtleiter der Firma Loptek. 3x6 Fasern + Zentralfaser Teleskopseitig konzentrisch angeordnet, spektrographenseitig als Spalt angeordnet.

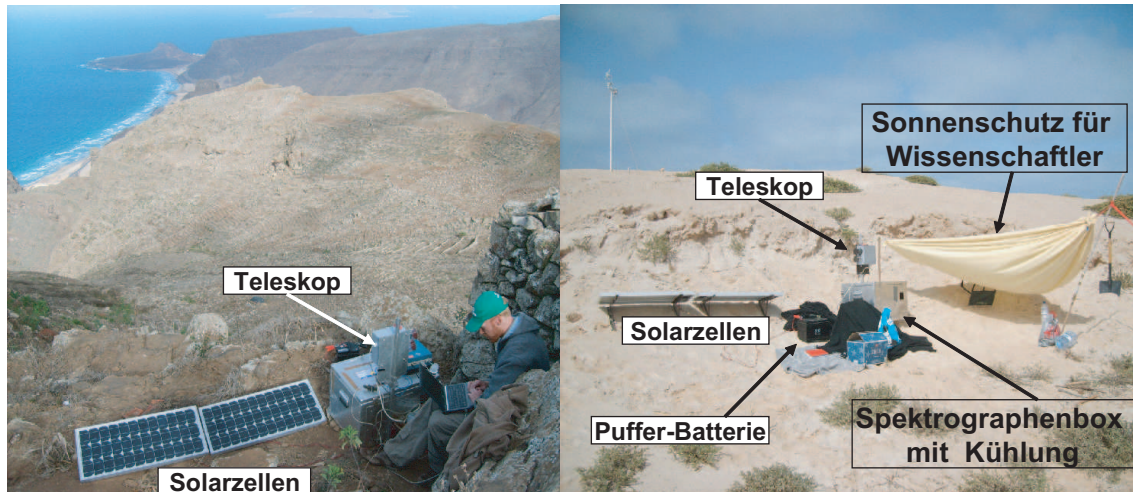
## 5.1.4 Mobiles-MAX-DOAS



**Abbildung 5.14:** Aufbauskitze des Mobiles MAX-DOAS Instruments. Der Scanner ist über einen flexiblen 8 m 6-6-6-1 Y-Quarzglas-Lichtleiter (Abb. 5.13) mit den Spektrographen verbunden.

Das Mobile-MAX-DOAS Instrument ist dem Multi-MAX-DOAS Instrument sehr ähnlich. Auch hier sind Scanner und Spektrographenbox zwei getrennte Einheiten und sind über Faserlichtleiter und eine Kommunikationsleitung miteinander verbunden. Beide Instrumente unterscheiden sich lediglich bei der Lichteinkopplung der Teleskopoptik in die Faserlichtleiter und bei den verwendeten Spektrographen. Als Spektrographen wurde bei allen mobilen Messungen für den Vis-Bereich ein Ocean Optics USB 2000 Spektrometer, mit einem Wellenlängen Bereich von 400 nm bis 550 nm und einem Auflösungsvermögen von 0.8 nm verwendet. Für den UV-Bereich ein Ocean Optics QE Spektrometer mit einem Wellenlängenbereich von 300 nm bis 404 nm und einem Auflösungsvermögen von 0.5 nm verwendet. Im Gegensatz zu dem Multi-MAX-DOAS Instrument wurden bei dem mobilen Instrument das von





**Abbildung 5.15:** Mobile MAX-DOAS-Instrumente während Messungen auf der „Halo-CaVe 2010“ Kampagne. Links: Robert Holla bei Messungen auf dem Gipfel des Monte Verde. Das MAX-DOAS misst Synchron und auf dem gleichen Lichtweg wie das LP-DOAS auf der CVAO zum LP-DOAS CVAO. Der LP-DOAS Reflektor ist direkt hinter Herrn Holla moniert. Rechts: Messgerät an der Küste der Nachtbarinsel Sal bei Messungen auf den Ozean Synchron zu dem auf dem Forschungsschiff Poseidon stationierten MAX-DOAS Instrument.

dem Teleskop Prisma ins Gehäuse geleitete Messlicht mittels einer Quarzlinse auf die Lichtleiter abgebildet. Eine Linse hat den Nachteil einer chromatischen Aberration.<sup>10</sup> Dies hat zur Folge das sich das Blickfeld der Fasern (FOV) für unterschiedliche Wellenlangen ändert. Aus diesem Grund wurde folgende Konfiguration gewählt: Der Vis-Spektrometer wurde mit der 200  $\mu\text{m}$  Zentralfaser (Abb. 5.13 gelbe Faser) des Faserbündels verbunden, der UV-Spektrograph mit den umliegenden 6 Fasern (Abb. 5.13 grüne Fasern). Die Teleskopoptik wurde auf den UV-Bereich optimiert. Mit einem Faserdurchmesser von  $3 \times 210 \mu\text{m}$   $d_{Fb}$  und einer Linse mit Brennweite  $f=20 \text{ mm}$  ergibt sich der Teleskop Öffnungswinkel für den UV-Bereich zu  $\alpha_{UV}= 0,9^\circ$  und  $\alpha_{Vis}= 0,29^\circ$ . Der Teleskop Öffnungswinkel  $\alpha_{Vis}$  wird jedoch wie schon erwähnt durch die chromatische Aberration geringfügig auf geweitet.

<sup>10</sup>Als chromatische Aberration bezeichnet man den Effekt, dass die Brennweite einer Linse abhängig von den Wellenlängen des Lichtes ist.

### 5.1.5 MAX-DOAS Schiffsmessungen

#### 5.1.6 Allgemeines zu den MAX-DOAS Schiffsmessungen

Ein Schiff ist eine bewegliche Plattform. Im Gegensatz zu fest installierten Mess-Plattformen stellt dies mehrere Anforderungen an das Messinstrument. Neben der Positionsänderung ändert sich auf einem Schiff sowohl die geographische Blickrichtung als auch die Elevation des Teleskops.

Bei Schiffsmessungen werden im Laufe einer Kampagne oft sehr große Distanzen zurückgelegt. Um die Position des Messgerätes den jeweiligen Messungen zuordnen zu können, sollte die Positronsangabe bei der Messung in den Spektren vermerkt werden. Der Beginn und das Ende der Streulichtmessungen können nicht an feste Uhrzeiten gebunden werden, sondern ergeben sich aus dem Sonnenzenitwinkel (SZA), welcher sich aus Position und der Uhrzeit errechnet. Außerdem sollten Schiffsinstrumente sehr robust sein, da Seesalz zusammen mit der Sonnenstrahlung die Korrosion von vielen Materialien beschleunigt. Daher empfiehlt es sich nur die Teleskopeinheit auf dem Deck des Schiffes anzubringen und die übrige Elektronik innerhalb des geschlossenen und klimatisierten Schiffkörpers zu platzieren.

#### Neigungskompensation

Die Bewegungen des Schiffes, sogenanntes Rollen und Stampfen<sup>11</sup>, müssen durch Anpassung der Teleskop-Elevationswinkel kompensiert werden, da sonst die Berechnung der Spurenstoff Konzentrationen und deren Höhenverteilung fehlerhaft ist. Eine solche Korrektur kann einerseits mechanisch durchgeführt werden, oder andererseits theoretisch, indem die Winkeländerungen gemessen und bei der Auswertung der Spurenstoffe berücksichtigt werden.

#### 5.1.7 Theoretische Schiffs Neigungs-Kompensation

Eine Berücksichtigung der Schiffsneigung bei der Auswertung bringt zwar den Vorteile, dass der Aufbau der Teleskopeinheit sehr viel einfacher gestaltet werden kann, jedoch ist die Winkelauflösung durch die minimale Messzeit einer Messung limitiert. Das bedeutet, man misst den Mittelwert aller durchlaufenden Elevationswinkel von Beginn bis zum Ende einer Messung. Auch ist es sehr mühsam alle Messungen bei der Auswertung wieder den korrekten Winkeln zuzuordnen und man erhält nach dem Zuordnen nicht genau definiert gemessene Elevationswinkel sondern ein Kontinuum an Elevationen.

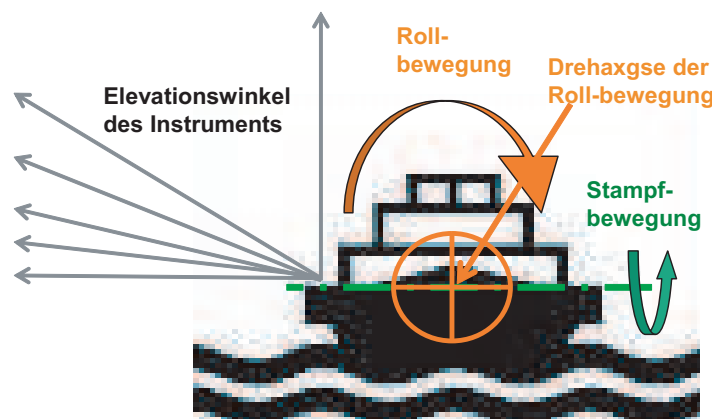
#### Mechanische Schiffs Neigungs-Kompensation

Bei allen in dieser Arbeit verwendeten Messungen wurden mechanische Neigungskompensation angewandt. Bei Schiffsmessungen vor 2009 wurde eine passive Nei-

---

<sup>11</sup>Als Rollen des Schiffes bezeichnet man Schiffsbewegungen um die Längsachse des Schiffes, als Stampfen die Bewegungen um die Querachse des Schiffes.

gungskompensation verwendet (Abb. 5.18), eine sogenannte kardanische Aufhängung<sup>12</sup> mit Dämpfung zur Minimierung von Schwingungen (Abb. 5.19).<sup>13</sup> Seit 2008 verwenden wir zur Neigungskompensation aktive Systeme. Diese messen kontinuierlich die Neigung des Schiffes und korrigieren dementsprechend den Elevationswinkel des Teleskops. Hierbei ist zu beachten, dass nur die Rollbewegungen des Schiffes kompensiert wurden. Die Blickrichtung der Teleskope wurden immer senkrecht zur Längsachse des Schiffes gewählt, so dass der Einfluss der Stampfbewegungen auf die Elevation sich aus  $(\sin(\text{Stampfwinkel})\text{Elevationswinkel})$  ergibt und bei den wichtigen niedrigen Elevationen nur einen geringen Einfluss auf den Winkelfehler hat.

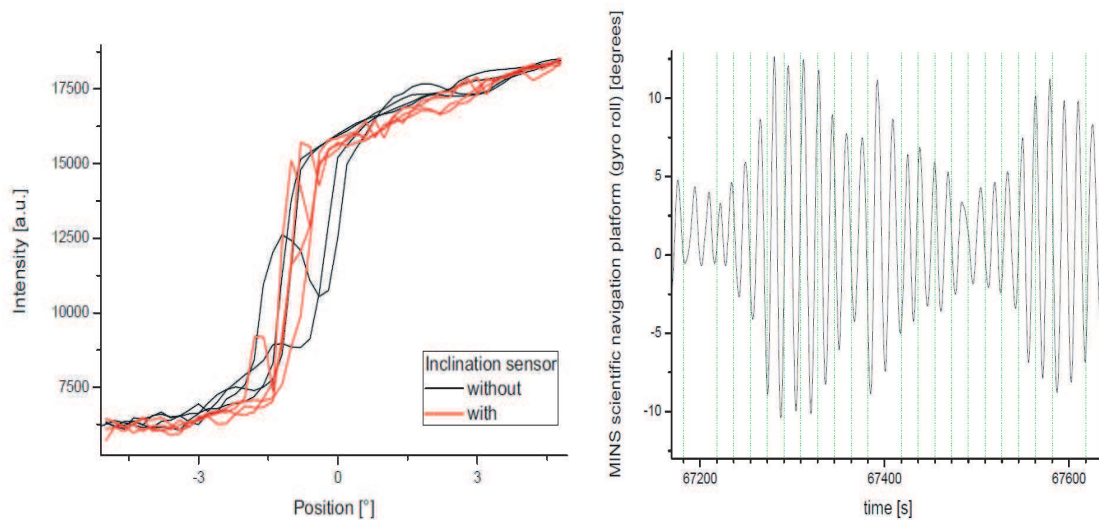


**Abbildung 5.16:** Piktogramm eines Schiffes mit Roll und Stampf-Bewegungen und den Blickrichtungen des MAX-DOAS Teleskops

Ein weiteres, noch nicht gelöstes Problem der Neigungskorrektur ist die Tatsache, dass die verwendeten Sensoren zur Neigungsbestimmung empfindlich gegenüber Querbeschleunigung sind, da der Sensor nicht Drehraten, sondern Beschleunigungen auf die drei Raumachsen misst. Ist der Neigungssensor nicht genau in der Drehachse des Schiffes angebracht, so wirkt durch die Schiffsrotation eine zusätzliche tangentielle Kraftkomponente (die Zentripetalkraft)  $a_z$  auf den Beschleunigungssensor, welche die tatsächliche Schräglage des Schiffes verfälscht. Stellt man die Bewegungsgleichung auf so muss man sowohl den Anteil der Beschleunigung des Instrumentes

<sup>12</sup> „Die kardanische Aufhängung (englisch Gimbal) ist eine Vorrichtung, um Messinstrumente oder andere Gegenstände in zwei zueinander rechtwinkligen Achsen drehbar zu lagern.“ zitiert aus Wikipedia „Technisch realisieren lässt sich die kardanische Aufhängung durch einen ruhenden Metallring, in den zwei weitere Metallringe, die Achsen jeweils um 90 Grad gegeneinander versetzt, ineinander drehbar gelagert werden. Das Instrument wird dann am innersten Ring befestigt.“

<sup>13</sup> „Die kardanische Aufhängung (englisch Gimbal) ist eine Vorrichtung, um Messinstrumente oder andere Gegenstände in zwei zueinander rechtwinkligen Achsen drehbar zu lagern.“ zitiert aus Wikipedia „Technisch realisieren lässt sich die kardanische Aufhängung durch einen ruhenden Metallring, in den zwei weitere Metallringe, die Achsen jeweils um 90 Grad gegeneinander versetzt, ineinander drehbar gelagert werden. Das Instrument wird dann am innersten Ring befestigt.“



**Abbildung 5.17:** Links: Horizont Messung von der Polarstern ANT XXVI/1 Überfahrt. Die Intensität des dunkleren Ozeans unterscheidet sich deutlich von der des Horizonts. Übernommen aus Lampel 2010

Rechts: Schiffsneigung (Rollen) der Polarstern ANT XXVI/1 Überfahrt am 21 Oktober 2009 um 18:45. Die Daten sind aufgenommen mit den schiffsinternen Gyroskop. (Übernommen aus Lampel 2010[Lampel (2010)]).

berücksichtigen als auch den Anteil der Zentripetal- Beschleunigung. Die Schwingungsdauer sowie die maximale Schiffsneigung wurden aus den Aufnahmen der Bordinternen Neigungsmessung der Polarstern vom 21.10.2009 abgeschätzt (Abb. 5.17).

Eine Methode die Neigungskompensation zu überprüfen, besteht darin, Horizontmessungen von  $-10^\circ$  bis  $10^\circ$  in kleinen Schritten zu tätigen und die Intensität der Messungen gegen die Messwinkel aufzutragen, (Abb. 5.17). Der Unterschied in der Helligkeit zwischen Ozean und Atmosphäre dient als Kontrolle für die Richtigkeit des Teleskop-Elevationswinkels.

## 5.2 Instrumente

### 5.2.1 Kampagneninstrumente

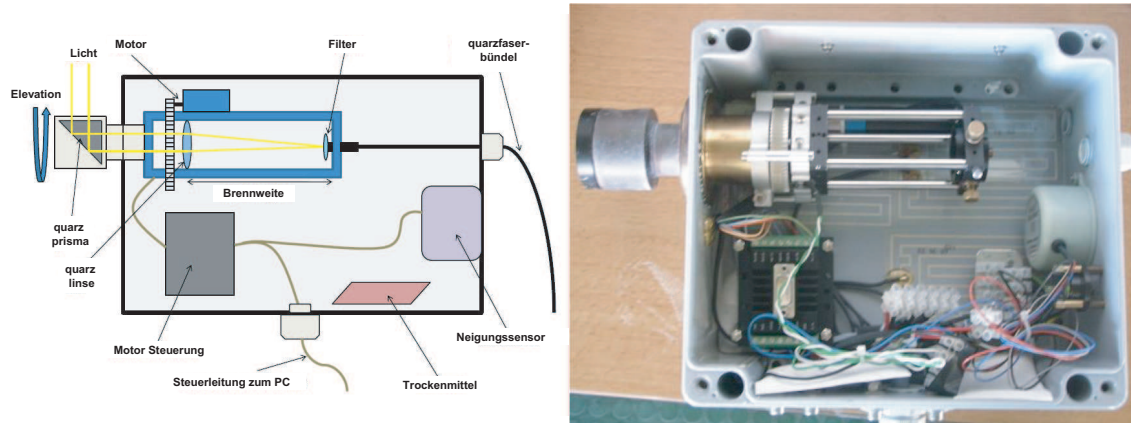
Im Rahmen des BMBF Verbundprojektes SOPRAN und seinen Kooperationsprojekten (HALOPROC, TransBrom und Shiva) wurden vier Schiffskampagnen unternommen sowie zwei weitere Kooperationskampagnen, welche von anderen Projektträgern gefördert wurden. Zusätzlich wurde das dauerhaft auf dem Forschungs- und Versorgungsschiff Polarstern installierte Instrument neu aufgebaut.

Das alte Schiffskampagnen-Instrument (Abb. 5.19) mit dem Namen „Schwampel“ (Abb. 5.18) bestand aus drei Einzelteleskopen, welche auf jeweils 6 Einzelfasern einkoppelten mit  $100\ \mu\text{m}$  Durchmesser, angeordnet als Querschnittswandler, teleskopseitig rund ( $D=0,3\ \text{mm}$ ) und spektrographenseitig als Spalt ( $0,66\ \text{mm} \times 100\ \mu\text{m}$ ).

Diese wurden dann mit jeweils 1 mm Abstand zueinander auf einen bildgebenden Detektor abgebildet.

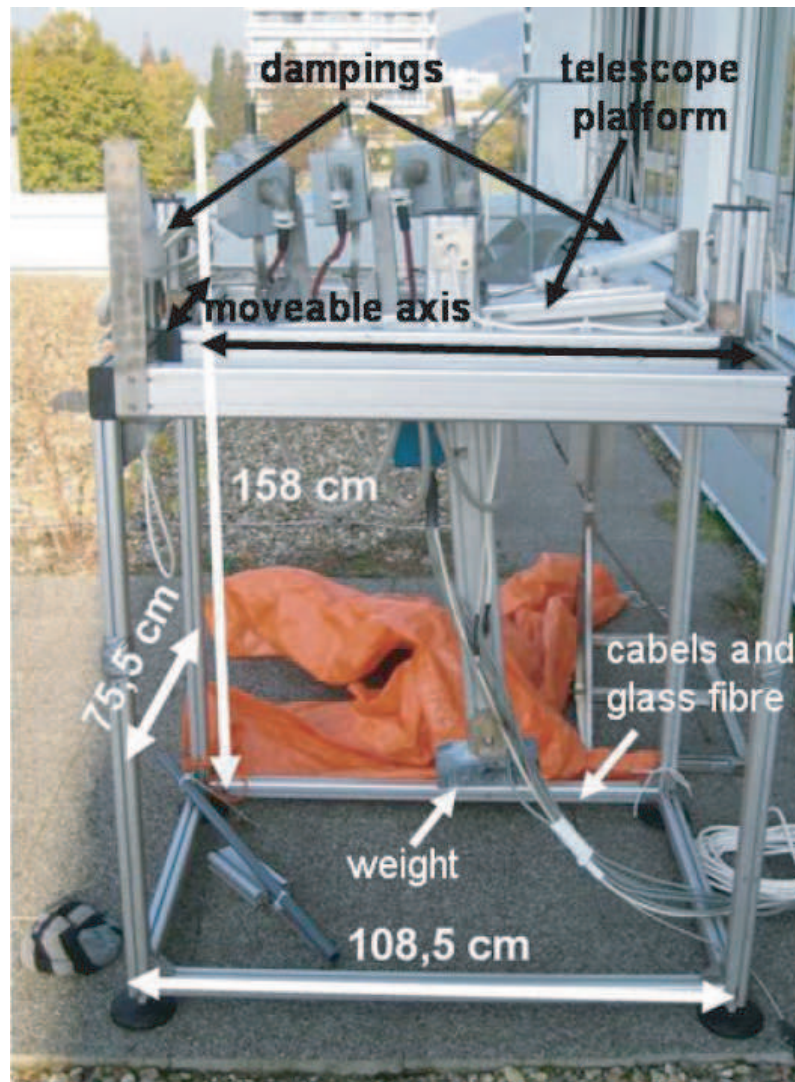
Es hatte sich jedoch gezeigt, dass die mechanische Neigungskompensation, welche auf der Poseidon 2007 und auf der Atterlante 2008 verwendet wurde, nicht exakt genug arbeitet. Dies hatte zur Folge das man bei den niedrigen Elevationswinkeln, welche für die Modellierung eines Spurenstoffprofils sehr wichtig sind, auf das Meer blickte und diese Messungen somit nicht verwenden konnte. Mit der Einführung einer aktiven Neigungskompensation wurde auch die aus drei Einzelteleskopen bestehende Optik des Messinstruments gegen eine einzelne Optik ersetzt, welche in ein Faserbündel bestehend aus: 68 Einzelfasern mit 100  $\mu\text{m}$  Durchmesser, angeordnet als Querschnittswandler, teleskopseitig rund ( $D=1\text{ mm}$ ) und Spektrographenseitig als Spalt ( $7\text{ mm} \times 100\mu\text{m}$ ).

Der Vorteil dieser Konfiguration ist neben des einfacheren optischen Aufbaus und des wesentlich kleineren und exakter arbeitenden Teleskops auch eine um Faktor 10 gesteigerte Lichtausbeute.



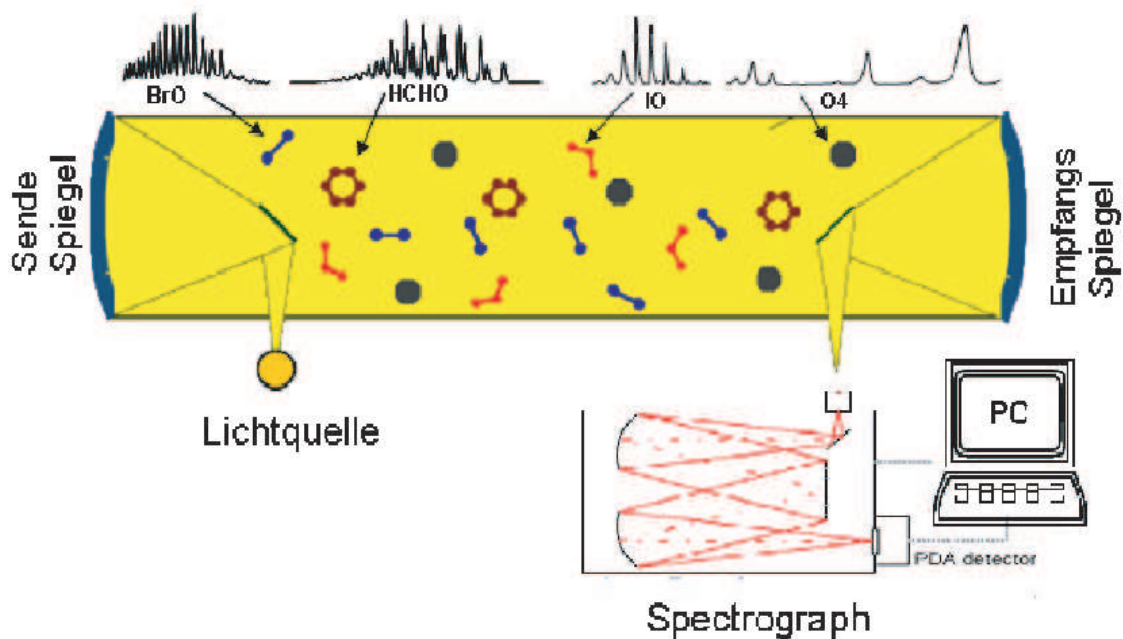
**Abbildung 5.18:** Aufbauskitze des neigungskompensierenden Schiffsteleskopes links und Photographie des Teleskopes rechts (übernommen aus Grossmann (2010)).





**Abbildung 5.19:** Bild der von M. Martin und J. Tschritter verwendeten Teleskopeinheit. Die Teleskopeinheit ist auf einer kardanischen Aufhängung montiert, welche durch ein zusätzliches Bleigewicht die Schiffsbewegungen kompensieren sollen, (übernommen aus Martin (2007)).

### 5.3 Langpfad-DOAS-Systeme



**Abbildung 5.20:** Funktionsprinzip des aktiven DOAS Verfahrens. Der Messstrahl durchläuft die mit unterschiedlichen Absorbern angereicherte Messstrecke, bevor er von einem Spektrographen detektiert wird. Über die im Messlicht hinterlassenen charakteristischen Absorptionsstrukturen der Absorber kann mit Hilfe des DOAS Analyseverfahrens die Konzentration der Spurengase bestimmt werden.

Ein Langpfad-DOAS-System (LP-DOAS) bezeichnet ein DOAS System, welches zur Messung aktiv einen Lichtstrahl über eine Messstrecke (zwischen einigen 100 m bis zu 40 km ) aussendet. Hierzu wird das Licht einer breitbandigen Lichtquelle <sup>14</sup>, mittels eines Sendeteleskops zu einer Empfangseinheit transmittiert und dort mit einem geeigneten Detektor Spektral analysiert. Auf dem Weg vom Sendeteleskop zum Empfangsteleskop absorbieren verschiedene Spurenstoffe Teile des Sendelichts und hinterlassen ihren charakteristischen spektralen Fingerabdruck in dem Messstrahl. Nach einer Spektralanalyse mittels der DOAS-Methode werden diesen Absorptionen die entsprechenden Spurenstoffe und ihr quantitatives Vorkommen zugewiesen.

#### 5.3.1 Faser-LP-DOAS

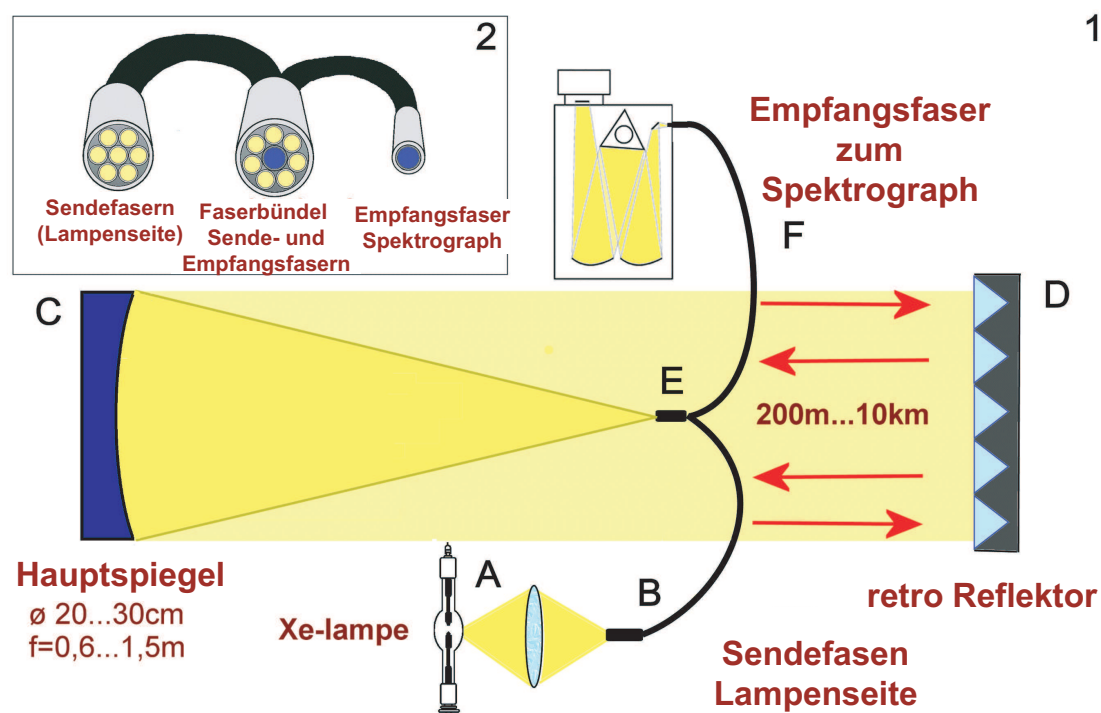
Das bei den Messungen, auf den Kap Verdischen Inseln verwendete Faser-Langpfad-DOAS ist eine Weiterentwicklung des von Axelson 1990 verwendeten Koaxial-Newtonteleskops Axelsson et al. (1990). Dieses bewährte Prinzip wurde von Stutz

<sup>14</sup> Bei diesen Messungen wurden Xenon Bogenlampen verwendet, es können aber auch andere Lichtquellen wie LEDs oder neuartige Laserinduzierte Bogenlampen verwendet werden.



und Platt 1997 erweitert indem Lichtleiter zur Entkopplung des Lichtes in den Spektrographen verwendet wurden. Die Lichtleiter wurden ursprünglich dazu eingesetzt um spektrale Strukturen zu reduzieren Stutz und Platt (1997). Durch die mit den Lichtleitern einhergehende erheblich erleichterte Handhabung der Aufbauten und die Entkopplung von Teleskop und Optik wurden in den folgenden Jahren Lichtleiter zum Standard in der Spektroskopie. 2006 wurden erstmals auch zur Einkopplung des Lichtes in ein Langpfad-DOAS-System Lichtleiter verwendet. Diese Methode brachte neben einer Steigerung der Licht-Transmission auch eine Verbesserung in der Handhabung der Instrumente und eine bessere optische Stabilität des Systems. Das neue „Faser-Langpfad-DOAS“ beschrieben in den Arbeiten von [Tschritter (2007)] und [Merten et al. (2011)] ermöglicht aufgrund seines vereinfachten Aufbaus, seiner großen optischen Stabilität und des hohen Lichtdurchsatzes Messungen auch unter erschwerten Bedingungen und auf mehreren Lichtwegen.

### 5.3.2 Funktionsweise Faser-Lang-Pfad-DOAS



**Abbildung 5.21:** Aufbauschema des Lang-Pfad-Faser-DOAS-Systems (abgeändert übernommen aus Merten 2008).

Die Funktionsweise des Faserlangpfades wird im Folgenden mit Hilfe von Abb. 5.21 beschrieben.

Kernstück des Systems ist ein Y förmiges Faserbündel mit drei Enden B: Sendefasender, E: Faserbündel aus Sende- und Empfangs-Fasern und F: Empfangsfaserende zum Spektrographen (siehe Abbildung 5.21 2). Der Brennfleck einer Lichtquelle (für die Kap Verden Messungen eine Xenon-Bogenlampe), wird mittels einer Linse auf

das Sendefaserende „B“ fokussiert (Sendefasern Lampenseite). Dieses Licht wird nun durch die Lichtleiter in das Faserbündel aus Sende- und Empfangs-Fasern „E“ geleitet, welches sich in der Fokalebene des Teleskophauptspiegels befindet <sup>15</sup>. Von den Sendefasern gelangt das Licht auf den Hauptspiegel welcher das Messlicht auf einen Retroreflektor projiziert. Das nach zweimaligen Durchlaufen der Messstrecke von dem Reflektor auf den Hauptspiegel zurückgeworfene Licht gelangt wieder auf den Hauptspiegel und koppelt nun in die Empfangsfaser und wird von dort zum Spektrographenende „F“ geleitet. Im Prinzip hat man nun auch wieder ein Koaxialsystem wie von Axelson beschrieben, jedoch mit dem Unterschied, das hierbei der gesamte Hauptspiegel sowohl zum Senden als auch zum Empfang genutzt wird und nicht in Sende- und Empfangs-Bereich unterteilt wird wie bei dem Axelson System.

Befindet sich das Sende und Empfangs-Faserbündel „E“ genau in der Fokalebene, so wird das von den Sendefasern ausgehende Licht vom Hauptspiegel nun auch wieder genau auf die Sendefasern zurückgeworfen. Durch optische Fehler der Bauteile und dem Versatz der Lichtstrahlen durch die Reflektoren sowie durch Turbulenzen in der Atmosphäre, gelangen Teile des Lichtes auf die Empfangsfaser. Verschiebt man jedoch das sich im Fokus des Hauptspiegels befindende Send und Empfangsfaserbündel „E“ nur um wenige Millimeter aus dem Fokus, so hat dies zur Folge, dass der Fokus des zurück reflektierten Sendelichts aufgeweitet wird und so weitaus mehr Licht in die Empfangsfaser eingekoppelt wird. Wie weit das Faserbündel aus dem Fokus verschoben werden muss ist abhängig von der Brennweite des Spiegels, der Größe der verwendeten Fasern, der Größe der verwendeten Reflektoren und der Qualität des verwendeten optischen Setups und sollte bei jeder Messung nach der Ausrichtung des Lichtstrahls auf den Reflektor für den jeweiligen Aufbau optimiert werden.

Bei diesen Messungen wurden folgend Komponenten verwendet und wie in Abb. 5.22 miteinander verbunden.

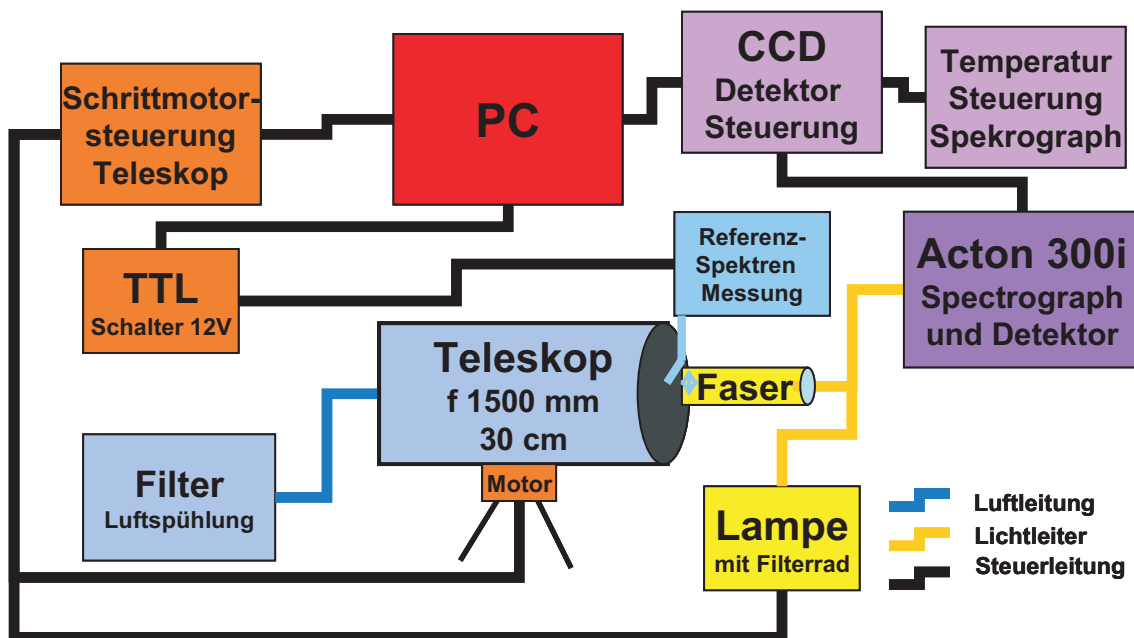
1. Faser: Ein 8 m Y Faserbündel 7-6-1 Faserenden, bestehend aus solerisationsbeständigen 200  $\mu\text{m}$  mit einem Polyamid Schutzummantelung.
2. Lichtquelle: Außerhalb des Containers Osram PLI 500W, innerhalb des Containers aufgrund der geringen Ozonentwicklung eine Osram XBO 75W
3. Teleskop: Als Sende- und Empfangs-Teleskop Abb. 5.25 diente ein sphärischer Hauptspiegel für Newtons mit 300 mm Durchmesser Brennweite 1500 mm Brennweite azimuthal montiert auf eine 20 Zoll Gabel.
4. Spektrograph und Detektor: Spektrograph wurde ein Acton 300i Czerny Turner Spektrograph mit einer Brennweite von 300 mm, einer  $F/\# = 3.1$  (entspricht einer N.A. von 0.12) verwendet. Der Spektrograph verfügt über einen drehenden Gittertisch mit drei Gittern, 1000, 1200 und 1800 Linien/mm.  
Als Detektor wurde ein Spec-10 2k BUUV von Roper Scientific mit einer CCD42-10 von e2V Technologie verwendet, welche eine Quanteneffizienz von ca. 60 % bei 350 nm aufweist [Pöhler et al. (2010)].

---

<sup>15</sup>Das Faserbündel aus Sende- und Empfangs -Fasern „E“ ist so konfiguriert, dass die sechs Sendefasern welche das Licht aus der Lichtquelle auf den Hauptspiegel projizieren koaxial um eine Empfangsfaser angeordnet sind.

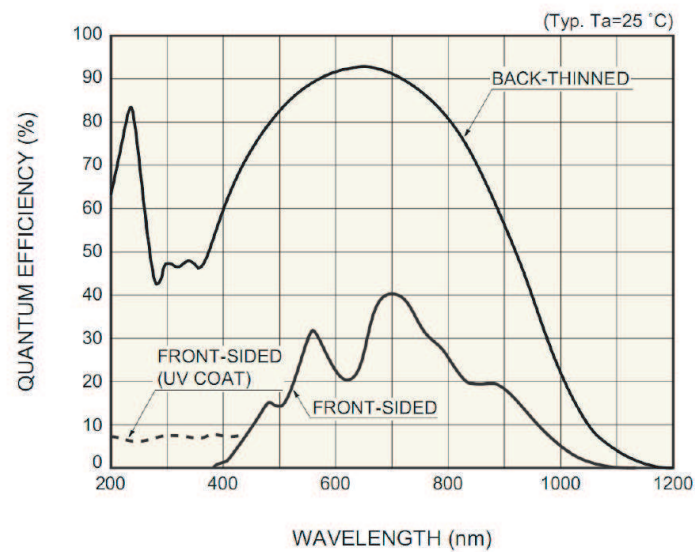
5. Reflektor: Als Reflektoren werden zwischen 20 und 30 zu einem Segment verschraubten Quarzglas Eckprismen mit einem Durchmesser von 63,5 mm verwendet.
6. Ein Referenz-Messung System: Referenzspektren wurden erzeugt, durch Einschieben einer sandgestrahlten Aluminiumscheibe, vor das im Teleskopbrennpunkt befindliche Faserende. Somit wird das Licht ohne über die Messstrecke zu gelangen direkt von der Lampe in den Spektrographen geleitet.
7. Teleskopverstelleinheit: Sowohl das Teleskop als auch das Sende Empfangsfaserende wurde vollautomatisch über Schrittmotoren auf die gewünschte Position gefahren. Hierfür wurde ein Hoffmann Messtechnik (HMT) Schrittmotorsteuerung verwendet.

Weitere Details über den Aufbau und die verwendeten Komponenten können [Pöhler et al. (2010)] entnommen werden.

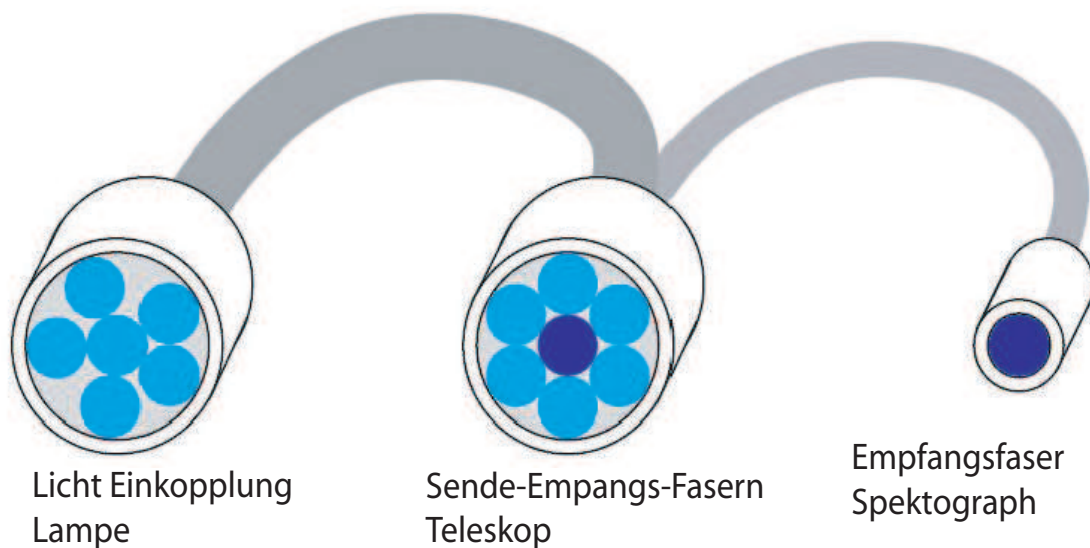


**Abbildung 5.22:** Aufbauschema des verwendeten Faser-LP-DOAS-Systems

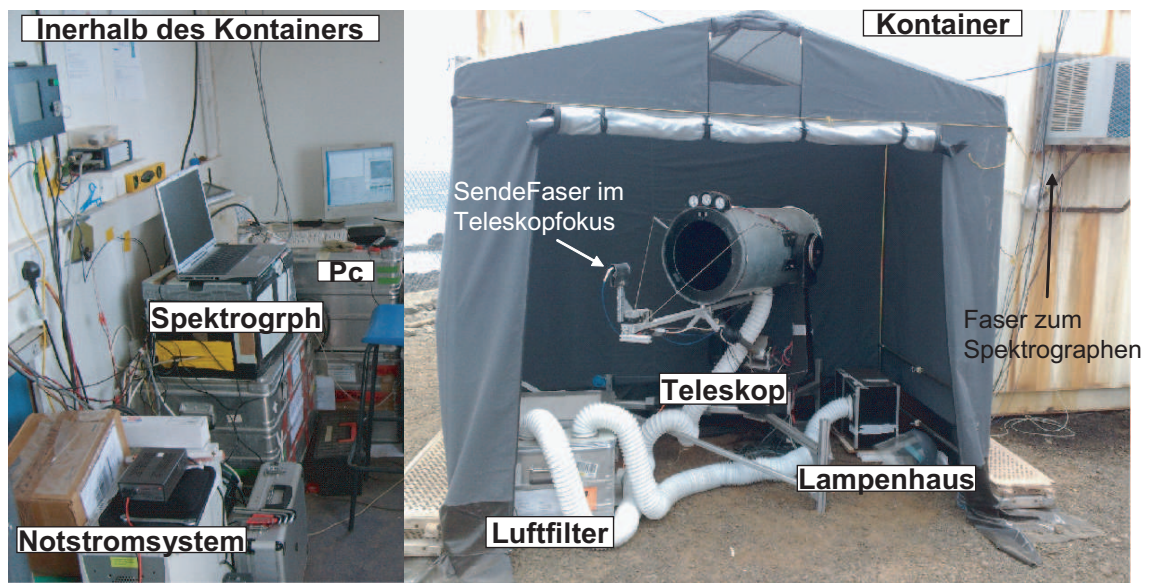
Spektrometer: Als Detektor wurde ein Acton 300i Czerny Turner Spektrograph mit einer Brennweite von 300mm, einem Öffnungsverhältnis  $F_l = 3.1$  entspricht einer N.A. von 0.12 verwendet mit automatisierbar drehendem Gittertisch mit drei Gittern, 1000, 1200 und 1800 Linien/mm verwendet Abb. 5.7.



**Abbildung 5.23:** Vergleich der Quanteneffizienz eines vorderseitig (Front-Sided) belichteten und eines rückseitig belichteten (Back-Thinned) Detektors.



**Abbildung 5.24:** Skizze eines 6-7-1 Y-Faser-Lichtleiter-Bündels. LP-Faser-DOAS Aufbau



**Abbildung 5.25:** Lang-Pfad-Teleskop vor dem UEA-Messcontainer. Links unten ist eine Filterbox erkennbar welche das Teleskop (Mitte) und das Lampenhaus (rechts unten) dauerhaft mit gefilterter Frischluft spült.



# 6 Messgenauigkeit und Fehlerberechnung

## 6.1 Fehlerquellen bei DOAS-Messungen

Die Nachweisgrenze einer DOAS-Auswertung (des DOAS-Fits) wird aus der Reststruktur (Residuum) des DOAS-Fits [Kraus (2004)] bestimmt. Die Größe der Reststruktur wird einerseits durch statistische Fehler, andererseits durch systematische (z.B. instrumentelle) Fehler verursacht.

Statistische Fehler können mittels Gaussverteilungen beschrieben werden, während der systematische Fehler keiner speziellen Statistik folgt und meist instrumentell bedingt ist.

Statistische Fehler sind bedingt durch statistische Prozesse wie Photonenrauschen oder Ausleserauschen und lassen sich meist durch Verbesserung der Statistik minimieren (Abb. 6.1). Instrumentelle Fehler entstehen aus Fehlern im Aufbau und in der Handhabung des Instruments und den dazugehörigen Komponenten (siehe Kapitel Instrumentelles).

Die wichtigsten systematischen Fehlerquellen der hier behandelten Messungen sind:

- Streulicht in den Spektrographen.  
Die größten Probleme mit Streulicht traten bei den Miniaturspektrographen der Firma OMT auf (siehe Kapitel Instrumentelles).
- Unterschiede in den verwendeten Literaturwirkungsquerschnitten (siehe Abschnitt Mini-MAX-DOAS Messungen).
- Ungenauigkeiten bei der Umrechnung von Säulendichten (SCDs) in Spurenstoffkonzentrationen.  
Gerade bei den MAX-DOAS-Messungen ist die Konvertierung von SCDs in Konzentrationen nicht trivial. Die Umwandlung von SCDs sollte mit speziell dafür entwickelten Methoden geschehen. Aufgrund der Fülle an Messdaten wurde dies jedoch nur anhand von Beispielen durchgeführt.
- Wahl eines ungünstigen Auswertebereichs:  
Die Wahl des Auswertebereichs wurde durch Variation des Fitbereiches in kleinen Intervallschritten optimiert. Die graphische Darstellung dieser Variationen wird als Vogel-Sihler-Plots (siehe Kapitel 8) bezeichnet.
- Strukturen in der 90°-Messung:  
Bedingt durch die Teleskopgeometrie bei den Prismenscannern (Schiffsinstrument, mobiles DOAS-Instrument) zeigen die Auswertungen dieser Instrumente starke Strukturen bei niedrigen Sonnenzenitwinkeln. Woher diese rühren, kann-

te bislang noch nicht geklärt werden. Untersuchungen zeigten aber ein Verschwinden dieser Strukturen bei Verwendung einer Streulichtblende vor dem Einkoppelprisma.

- Einstreuung durch elektromagnetische Störungen
- Photonen und Ausleserauschen

## Rauschen

Theoretisch ist ein Spurenstoff nachweisbar, wenn seine Absorptionstruktur (Produkt aus differentieller Säulendichte (dSCD)  $S_{Spurenstoff}$  und Absorptionswirkungsquerschnitt  $\sigma_{Absorption}$ ) größer ist als die Reststruktur.

Die Größe der Reststruktur  $R_{ges}$  wird durch alle differentiellen Strukturen bestimmt, welche bei der Fitroutine nicht durch die Summe der angefitteten Wirkungsquerschnitte und Polynome beschrieben werden können. Die Standardabweichung des Gesamtrauschens eines Instrumentes  $\sigma_{gesamt}$  ergibt sich somit aus der Summe der einzelnen Beiträge.

$$\sigma_{gesamt} = \sqrt{\sigma_{Ausleserauschen}^2 + \sigma_{Photonenrauschen}^2 + \sigma_{Rest}^2} \quad (6.1)$$

Hierbei beschreibt  $\sigma_{Ausleserauschen}$  das Rauschen, welches durch die Ausleseelektronik und den Signalwandler (ADC) entsteht,  $\sigma_{Photonenrauschen}$  das Photonenrauschen und  $\sigma_{Rest}$  alle Restbeiträge wie Fehler in der Dunkelstromkorrektur, elektronische Einstreuung und Streulicht.

Die Reststruktur  $R_{ges}$  setzt sich also aus den Beiträgen des Photonenrauschens  $R_{Photonen}$  und den Restbeiträgen des Instruments  $R_{Rest}$  zusammen.

$$R_{ges} = \sqrt{R_{Photonen}^2 + R_{Auslese}^2 + R_{Rest}^2} \quad (6.2)$$

Das zum Signal relative Photonenrauschen  $R_{Photonen}$  ist proportional zu  $\frac{1}{\sqrt{N_{Photonen}}}$  und sollte bei einem guten Instrument dominieren. Da sich das Photonenrauschen durch Verbesserung der Photonenstatistik reduzieren lässt, ist die Photonenausbeute  $\frac{N_{Photonen}}{Zeit}$  eines Instrumentes ein Indikator für die Qualität und die Nachweisgrenze des Messinstruments.

$$R_{Photonen} = \frac{1}{\sqrt{N_{Photonen}}} \quad (6.3)$$

Das Residuum lässt sich jedoch durch Steigerung der Photonenzahl nur solange reduzieren bis die restlichen Rauschanteile in Gl. 6.2 dominant werden. Dies wird in Abb. 6.1 gezeigt. Man sieht hier den Verlauf der mittleren quadratischen Abweichung (RMS) der Reststruktur einer Mini-MAX-DOAS-Auswertung vom 12. Dezember 2006 bei Erhöhung der Photonenzahl durch Aufaddieren von Messpektren.

Das Erhöhen der Photonenstatistik hat jedoch auch eine Verlängerung der Messzeit zur Folge und somit eine Verminderung der zeitlichen Auflösung der Messungen. Da man die Einzelmessungen vor der Auswertung noch aufaddieren kann, ist es empfehlenswert die Messzeit in einem günstigen Verhältnis zu der Verfahrzeit je Messsequenz<sup>1</sup> zu wählen. Bei den Mini-MAX-DOAS-Messungen betrug die Scanzeit

---

<sup>1</sup>Als Messsequenz wird hierbei die Messung eines vollständigen Satzes an Elevationswinkeln bezeichnet inklusive Referenzspektrum.



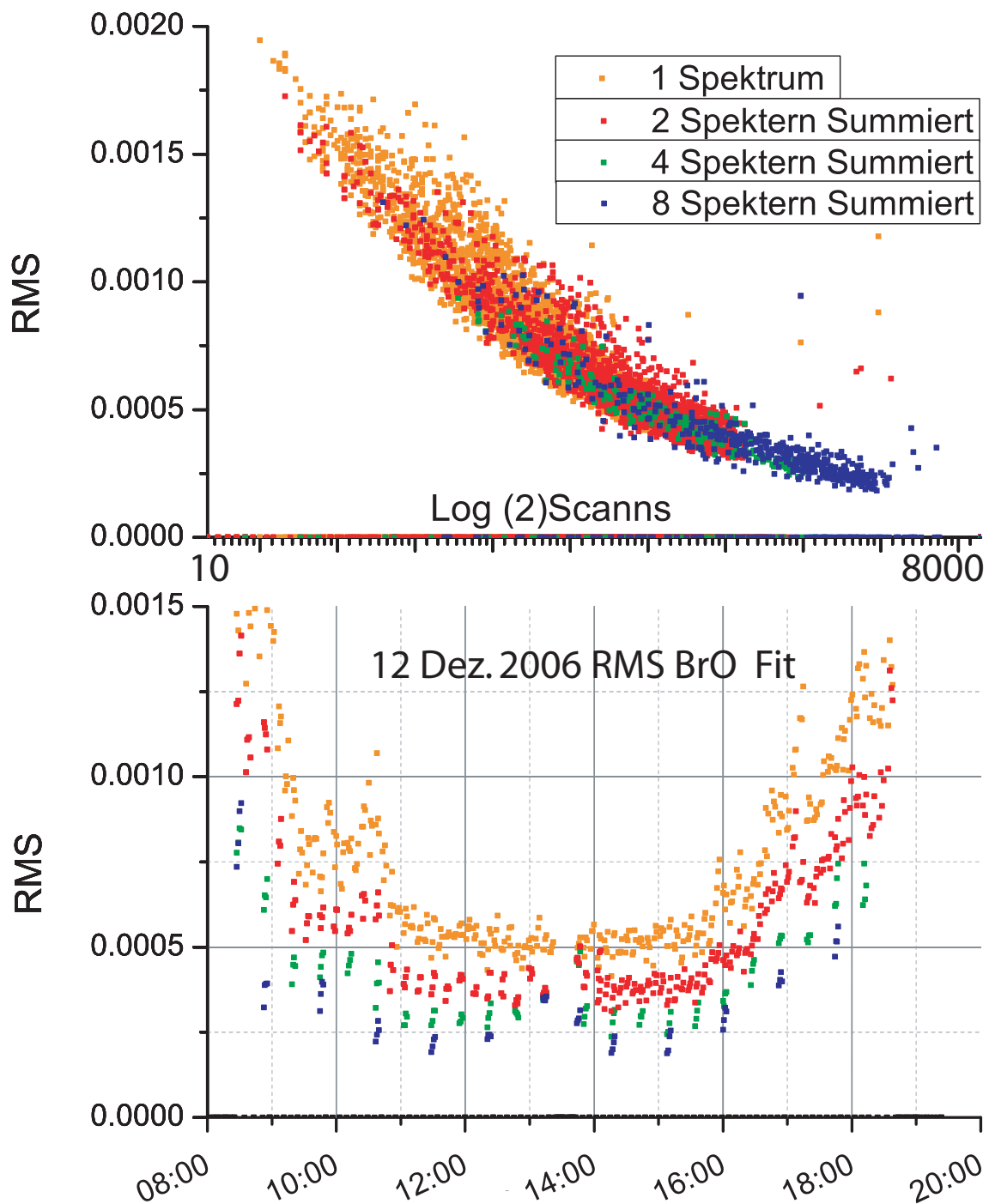
je Winkel ca. 2 Minuten. Es wurden sechs Winkel je Sequenz gegen die aktuelle  $90^\circ$  Referenz ausgewertet ( $-2^\circ$ ,  $2^\circ$ ,  $5^\circ$ ,  $10^\circ$ ,  $20^\circ$  und  $70^\circ$ ). Die Zeit, welche das Teleskop benötigte, um die Winkel einzustellen, betrug etwa eine Minute je Sequenz. Das bedeutet, das Verhältnis Messzeit zu Bewegungszeit beträgt  $\approx \frac{1}{12}$ .

Erste Auswertungen des Mini-MAX-DOAS zeigten, dass die Reststruktur des DOAS-Fittes viel zu groß für die benötigte Nachweisgrenze von höchstens  $\approx 2 \text{ ppt} \approx 5 \cdot 10^{13}$  war. Daraufhin wurden mehrere Spektren aufaddiert, um die Reststruktur soweit wie möglich zu verringern. Abb. 6.2 zeigt den Verlauf der Reststruktur anhand der mittleren quadratischen Abweichung (RMS). Man erkennt auch die abnehmende Anzahl der Messungen je Zeitintervall.

### 6.1.1 Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze kann aus dem statistischen Fehler des DOAS-Fits (Fitfehler) ermittelt werden, welcher das  $1\sigma$ -Konfidenzintervall (Abb. 6.2) des Erwartungswertes (Messwert des angefitteten Spurenstoffes) darstellt. Da jedoch der Fehler des DOAS-Fits nicht nur statistisch begründet ist, sondern auch systematische Fehler einfließen, muss dieser Wert mit einem Korrekturfaktor  $C(\tau, W)$  korrigiert werden. Dieser wurde unter Nutzung der numerischen Studien von J. Stutz und U. Platt [Stutz and Platt (1996)] abgeschätzt und ergibt bei einer für die Messungen typischen Absorptionsstrukturbreite von  $\tau$  1-2 nm FWHM und einer charakteristischen Strukturfrequenz von  $W \approx 10$  ergibt sich der Korrekturfaktor von  $C(\rho, W) \approx 2$ .

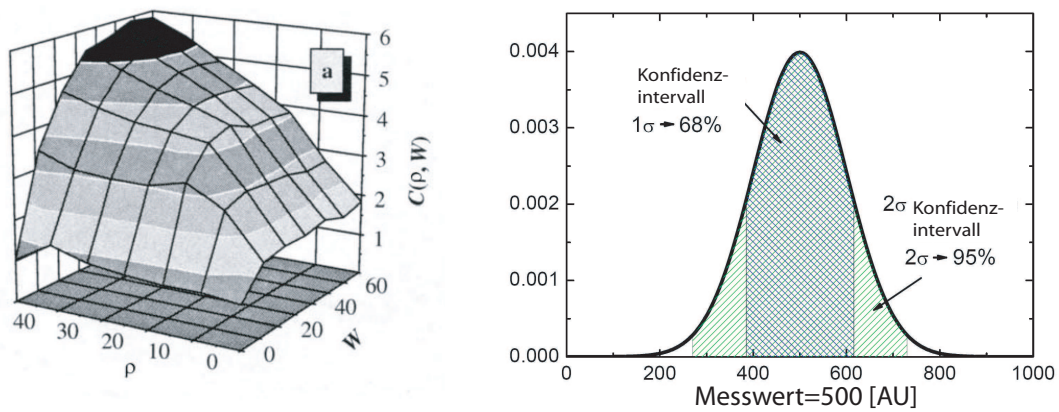
Somit ergibt sich der vierfache Fitfehler als Nachweisgrenze der MAX-DOAS Messungen in einem  $2\sigma$ -Konfidenzintervall.



**Abbildung 6.1:** RMS der Fit-Reststruktur des BrO-Fits 2° Elevation.

Oben: RMS, welche proportional zu den detektierten Photonen ist, gegen Scanzahl (logarithmische Skala) aufgetragen.

Unten: RMS gegen Tageszeit. Farblich gekennzeichnet: Anzahl der Spektren welche vor dem Fitprozess aufsummiert wurden. Während das Aufsummieren von 4 Spektren das RMS fast um die Hälfte reduziert, verringert das Aufsummieren von 8 Spektren das RMS nur noch gering.



**Abbildung 6.2:** Rechts: Statistische Verteilung eines Messwertes mit statistischen Fehlern (Gaussverteilung mit Erwartungswert = 500). Eingezeichnet ein  $1\sigma$ - und ein  $2\sigma$ -Konfidenzintervall. Links: Diagramm zur Abschätzung des Korrekturfaktors  $C(\rho, W)$  ermittelt aus Monte-Carlo-Simulationen. Aufgetragen sind der Korrekturfaktor  $C(\rho, W)$  in Abhängigkeit der Breite der Absorptionsstrukturen ( $\rho$ , z-Achse) und der Breite der Residuumsstrukturen aus systematischen Fehlern ( $W$ , x-Achse) (übernommen aus Stutz und Platt [Stutz and Platt (1996)]).



# 7 Datenauswertung

## Evaluierungs- und Auswertroutine „EVAR“

Die hier aufgeführten Messdaten wurden mit dem automatisierten Auswerteskript „EVAR“ ausgewertet, welches von Johannes Lampel in der Programmiersprache „J-Script“ verfasst wurde und als Unterprogramm (Skript) des Programms DOASIS [Kraus (2004)] in festgelegter Reihenfolge Befehle und Operationen von DOASIS aufruft und somit die Messdaten auswertet. Automatisierte Auswerteskripte besitzen den Vorteil, dass Handhabungsfehler während des Auswertens minimiert werden und die Auswertungen vollständig reproduzierbar sind.

Mit EVAR werden automatisch der Offset der Spektrometer-Ausleseelektronik, sowie den Dunkelstrom des Detektors korrigiert. EVAR faltet die hochaufgelösten Literaturwirkungsquerschnitte mit der Instrumentenfunktion, summiert eine beliebige Anzahl von Spektren, berechnet über DOASIS automatisch ein Ringspektrum, außerdem ein zusätzliches Ringspektrum (Ring 4.Ordnung) [Wagner et al. (2009)] und fittet gegen die aktuelle Referenz. Neben den hier aufgezählten Hauptfunktionen enthält EVAR noch viele weitere nützliche Optionen, welche nach Bedarf aktiviert werden können. EVAR ist in mehrere Unterprogramme unterteilt (\*main.js, \*func.js und \*input.js), welche von einer JSP-Datei von DOASIS aufgerufen werden. Das Hauptprogramm ist in den Dateien \*func.js und \*main.js untergebracht, während alle Eingabeparameter in \*input.js editiert werden. Hiefür benötigt das Skript folgende Parameter, welche in einer vorher festgelegten Dateistruktur enthalten sein müssen.<sup>1</sup>

- Offset- und Dunkelstrom-Korrekturspektren
- Kalibrationsspektrum
- Messspektren
- Instrumentenfunktion
- Literatur-Wirkungsquerschnitte
- Fitszenario

## Offset und Dunkelstrom

Alle Spektren müssen vor der Auswertung Offset und Dunkelstrom korrigiert werden. Hierzu benötigt „EVAR“ ein nicht korrigiertes Offset- und Dunkelstrom-Spektrum.

---

<sup>1</sup>Die Abteilung Atmosphärenchemie des IUP verfügt über eine festgelegte Dateistruktur, welche die Namen und Orte für Dateien aus Messkampagnen genau festlegt. Hierdurch ist es möglich mit nur geringen Änderungen der Eingabeparameter in EVAR eine Auswertung zu realisieren.

Der **Offset** ist ein Signal, welches auf das Auslesesignal des Spektrographen aufaddiert wird, um negative Werte zu vermeiden. Diese könnten bei niedrigen Signalpegeln durch das Ausleserauschen erzeugt werden.

Der **Dunkelstrom** entsteht durch thermisches Rauschen innerhalb des Detektors. Die Temperaturabhängigkeit des Dunkelstroms ist durch den Boltzmannfaktor  $\exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right)$  gegeben. Das Offsetsignal und der Dunkelstrom sollten bei konstanten Umgebungsbedingungen konstant sein und sind daher leicht aus dem Messspektrum zu eliminieren.

Um den Offset zu bestimmen, mittelt man über viele Spektren mit möglichst kurzer Integrationszeit. Bei der Bestimmung des Dunkelstroms hingegen wird nur ein Spektrum mit möglichst langer Integrationszeit aufgenommen.

### Kalibrationsspektrum

Die Zuordnung der Spektrometerkanäle zu den entsprechenden Wellenlängen (Wellenlängen-Kalibration) erfolgt über ein Kalibrationspolynom. EVAR benötigt hierfür ein Wellenlängen-kalibriertes, Offset- und Dunkelstrom-korrigiertes Quecksilber-Spektrum, welches das Kalibrationspolynom enthält. Dieses wird sowohl zur Kalibration der Messspektren, als auch zur Faltung der Wirkungsquerschnitte verwendet.

### Instrumentenfunktion

Als Instrumentenfunktion (Faltungskern zur Faltung der Literaturwirkungsquerschnitte auf Spektrometerauflösung) verwendet „EVAR“ eine Emissions-Linie (Abbildungsfunktion der Quecksilberlinie) des Kalibrationsspektrums (Quecksilber-Spektrum). Welche der Linien verwendet werden soll, muss vom Anwender angegeben werden.

### Messspektren

Die zu verwendenden Messspektren müssen nach „DOASIS Autofilenamen“ durchnummeriert und in einem vorgegebenen Ordner abgelegt werden. Anfangsnummer und Endnummer der Spektren aus dem gewünschten Auswertzeitraum müssen angegeben werden.

### Ringspektrum

Die Photonen unterliegen auf ihrem Weg durch die Atmosphäre unterschiedlichen Streu-Mechanismen. Diese lassen sich in elastische und inelastische Stöße einteilen. Beim elastischen Stoß wird keine Energie absorbiert und die Wellenlänge des Photons bleibt erhalten [Grainger and Ring (1990)]. Beim inelastischen Stoß wird Energie zwischen den Stoßpartnern ausgetauscht. Hierdurch verschiebt sich die Wellenlänge des Photons. Dieser Effekt wird bei dem DOAS-Fit durch das Einfügen eines aus dem Referenzspektrum errechneten Ringspektrums berücksichtigt [Kraus (2004), Bussemer (1993), Chance and Spurr (1997)] .

---

## Orthogonalisiertes und modifiziertes Ringspektrum (Ring 4.Ordnung)

EVAR berechnet selbstständig ein normalisiertes Ringspektrum und ein dazu bei einer angegebenen Wellenlänge orthogonalisiertes Ringspektrum nach [Wagner et al. 2009]. Damit wird die Wellenlängenabhängigkeit des Ringspektrums von der Wahrscheinlichkeit für Rotationsramanstreuung (RRS) im DOAS-Fit entkoppelt. Die im Ringspektrum enthaltene Wellenlängenabhängigkeit gilt speziell für (Einfach-) Rayleighstreuung. Bei höheren Anteilen von Vielfachstreuung, Oberflächenreflektion und Streuung an Aerosol und Wolken, kann die Wellenlängenabhängigkeit des Ringspektrums jedoch variieren. So kann in den entsprechenden Fällen, durch Trennung des Wahrscheinlichkeitsspektrums für RRS von der breitbandigeren Wellenabhängigkeit die Qualität des DOAS-Fits verbessert werden.

## Literatur-Wirkungsquerschnitte

Die im Fitszenario angegebenen Literaturwirkungsquerschnitte müssen den Druck und Temperaturverhältnissen der jeweiligen Messumgebung angepasst werden. Dies bedeutet, Wirkungsquerschnitte, welche unter Niedrigdruck-Bedingungen oder im Vakuum erstellt wurden, müssen auf den entsprechenden Luftdruck umgerechnet werden.

## Das Fitszenario

Ein Fitszenario enthält Angaben über den gewünschten Wellenlängenbereich der Auswertung, Literaturwirkungsquerschnitte und Verknüpfungen (Link) der Literaturwirkungsquerschnitte untereinander und wird in DOASIS erstellt.

- **Auswertebereich**  
Die richtige Auswahl des Auswertebereichs (Fitbereich) ist sehr wichtig. Aufgrund von Kreuzkorrelationen unter den Wirkungsquerschnitten ist es möglich, dass sich die Konzentrationen der Spurenstoffe mit dem Auswertebereich variieren. Einen Überblick über die Variation eines Spurenstoffs anhand des Auswertebereichs erhält man durch Analyse der Auswertebereiche. Die in Heidelberg hierzu entwickelte graphische Auswerte-Wellenlängen-Analyse [Vogel et al. (2012)] wird in der Folge als Vogel-Siehler-Plot bezeichnet.
- **Vogel-Sihler Plot**  
Bei einem Vogel-Sihler-Plot werden die Ergebnisse der DOASIS-Auswertung für ein Messspektrum für eine Schar von Auswertebereichen graphisch dargestellt. Hierzu wird ein Messspektrum sehr oft ausgewertet, und die Start- sowie die End-Wellenlänge des Auswertebereichs stufenweise verändert. In einem Vogel-Sihler-Plot wird auf der X-Achse die Anfangs-Wellenlänge und auf der Y-Achse die End-Wellenlänge aufgetragen, die Ergebnisse jedes Fits (die Säulendichten des jeweiligen Spurenstoffs) werden farbkodiert aufgetragen.
- **Shift**  
Um Verschiebungen des gemessenen Spektrums gegenüber der Kalibration des Spektrometers auszuzeichnen (Bsp. verursacht durch Temperaturdrift des Spektrometers oder ähnliches), besitzt die Fitroutine (DOASIS) die Möglichkeit,

Spektren in gewissen Grenzen zu verschieben. Die Shiftfunktion kann für jedes Spektrum im Fitszenario separat festgelegt werden. Man kann für den Shift, ebenso wie für den Squeeze ein Intervall oder einen festen Wert jeweils mit harten oder weichen Grenzen wählen.

- Squeeze

Der Squeeze bietet dem DOAS-Fit die Möglichkeit, die an das Auswertespektrum angefügteten Spektren etwas zu dehnen oder zu stauchen. Dies ist in gewissen Grenzen nötig, da Temperatur- und Druckunterschiede geringe Dehnungen und Verschiebungen zu Folge haben.

- Link

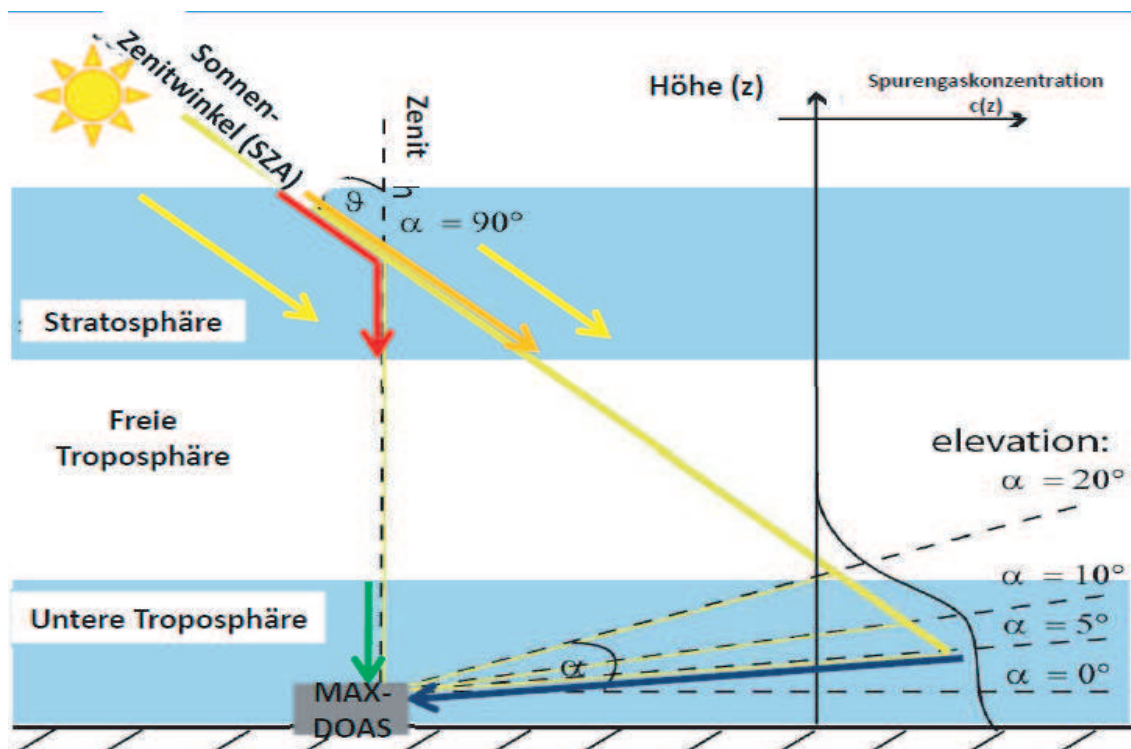
Bei der Erstellung des Fitszenarios besteht die Möglichkeit, Wirkungsquerschnitte untereinander zu verbinden (als Link bezeichnet). Sind Wirkungsquerschnitte nicht untereinander verlinkt, so wird der DOAS-Fit sie gegeneinander verschieben (Shift) bis die Reststruktur möglichst gering wird.

Da die Lage der Absorptionsbanden physikalischen Naturkonstanten zugrundeliegen, sollte sich die Wellenlängenposition der Absorptionsstrukturen der auszuwertenden Spurenstoffe relativ zueinander nicht ändern und sollten daher im Fitszenario fest miteinander verlinkt werden.

Da die Literaturwirkungsquerschnitte jedoch meist von unterschiedlichen Instituten (mit unterschiedlichen Instrumenten) aufgenommen wurden, ist nicht gewährleistet, dass die absolute Wellenlängen-Kalibration der Wirkungsquerschnitte untereinander gleich ist. Es ist möglich, dass Wirkungsquerschnitte zueinander verschoben sind. Bei starken Absorbern erkennt man eine solche Verschiebung in der Auswertung, da der DOAS-Fit die Wirkungsquerschnitte passend zueinander verschiebt (shiftet), wenn man diese nicht miteinander verbindet (linkt). Bei schwachen Absorbern ist dies jedoch nicht möglich. Da die wichtigsten Wirkungsquerschnitte schon in vielen Vergleichskampagnen [Yilmaz (2012)] vielfach verwendet wurden, ist die relative Lage der Literaturwirkungsquerschnitte zueinander gut bekannt. Daher sollten alle Spurensstoff-Literaturwirkungsquerschnitte im Fitszenario fest miteinander verbunden (verlinkt) sein, um die Anzahl der freien Parameter im Fit möglichst gering zu halten. Neben den Spurenstoffen enthält das Fitszenario auch noch das Referenzspektrum, das daraus berechnete Ringspektrum und das orthogonalisierte Ringspektrum „Ring 4.Ordnung“. Diese drei Spektren sollten auch untereinander verlinkt sein. Jedoch sollte das Referenzspektrum und die daraus errechneten Korrekturspektren nicht mit den Spurengasen verlinkt werden, damit die Shiftfunktion Abweichungen in der Kalibration oder ein Driften des Spektrographen kompensieren kann.



## 7.0.2 MAX-DOAS-Messprinzip



**Abbildung 7.1:** Beschreibung der Lichtwege und Messgeometrie eines MAX-DOAS-Instrumentes. Der Lichtwegunterschied in den unterschiedlichen Atmosphärenschichten (roter, oranger, grüner und Blauer Pfeil) ermöglicht die Spektrale Auswertung der Lichtwegdifferenzen zwischen Zenit-messung und kleinen Elevationen. Der Stratosphärische Lichtweg wird maßgeblich vom Sonnen- Zenit -Winkel (SZA)  $\theta$  bestimmt.

Die Grundidee der MAX-DOAS-Methode besteht darin, Messspektren welche unter mehreren Elevationswinkeln aufgenommen wurden, zu einer Zenitreferenzmessung auszuwerten. Bei der Zenitreferenz durchquert das Messlicht die Stratosphäre und gelangt anschließend nach wenigen Streuereignissen (roter Pfeil) in das Messteleskop und durchquert die untere Troposphäre auf dem kürzesten Weg (grüner Pfeil). Bei Messungen unter niedrigen Elevationen durchquert das Messlicht ebenfalls die Stratosphäre (orangefarbener Pfeil), legt aber zusätzlich einen erheblich größeren Weg unter dem entsprechenden Elevationswinkel in der unteren Troposphäre zurück (blauer Pfeil). Bei der DOAS-Auswertung sollte sich nun der stratosphärische Anteil aufgrund der fast identischen Lichtwege herauskürzen und der troposphärische Anteil der entsprechenden Elevation übrig bleiben. Da sich der Einstrahlwinkel der Sonne (SZA) im Laufe eines Tages ändert und Licht somit unterschiedlich lange Wege in der Stratosphäre zurücklegt, sollten Referenzmessung und Elevationsmessung zeitlich möglichst eng beieinander liegen. Auch vermindert sich hierdurch die Gefahr, dass Wolken oder andere Lichtweg-verändernde Umstände die Messung beeinflussen (Abb. 4.2).

Je geringer der Sonnen-Zenit-Winkeln (SZA) ist, um so geringer sind auch Lichtwegunterschiede zwischen niedrigen Elevationen und der Zenit-Messung. Bei ho-

hen Sonnen-Zenit-Winkeln (in den Morgen- und Abendstunden) sind die stratosphärischen Einflüsse zwischen Zenit und niedriger Elevation nicht vollständig zu eliminieren. Die unterschiedlichen stratosphärischen Lichtwege können jedoch auch benutzt werden, um Aussagen über stratosphärische Absorber zu analysieren. Hierzu werden oft nur die Zenit-Messungen des Tages zu einer festen Mittagsreferenz analysiert.

Da in dieser Arbeit jedoch die Interaktion zwischen Ozean und Atmosphäre im Fokus stehen, wurden die erhobenen Messdaten zu der zeitlich jeweils nächsten Zenitreferenz ausgewertet. Die Auswertung der Spektren zur jeweils nächsten Zenitmessung einer Elevations-Winkelsequenz bringt bei Beobachtungen troposphärischer Spurenstoffe große Vorteile. Je geringer zeitliche Differenz zwischen Messspektrum und Referenz, um so geringer werden die durch stratosphärische Spurenstoffe verursachten Einflüsse. Dies verringert die Reststruktur, siehe auch [Holla (2008)], und verbessert die Nachweisgrenze troposphärischer Spurenstoffe. Speziell bei niedrigen Sonnen-Zenit-Winkeln „SZA“ (mittags) ist die relative Änderung des Lichtwegs durch die höheren Atmosphärenschichten innerhalb zweier Messungen sehr gering. Dies bewirkt, dass die gemessene Säule dSCD<sup>2</sup> nur von bodennahen Spurenstoffen dominiert wird.

Die Umrechnung der schrägen Säulen in Konzentrationen ist jedoch abhängig vom Lichtweg der detektierten Photonen. Dieser ändert sich mit Größe und Anzahl der in der Luft vorhandenen Streuzentren (Aerosole). Daher kann die Spurenstoffkonzentration des jeweiligen Elevationswinkels erst nach einer Berechnung der Lichtwege erstellt werden. Das Verfahren zur Berechnung der Spurenstoffkonzentrationen aus den dSCDs der DOAS-Auswertung wird als Spurenstoffretrieval bezeichnet.

Beim Spurenstoff-Vertikalprofil-Retrieval wird mit Hilfe der Methode der optimalen Schätzung „optimal estimation“ versucht, die gemessenen Säulendichten eines Spurenstoffes mit denen aus Strahlungstransport-Modellierungen erhaltenen Säulendichten zu reproduzieren und somit Informationen über die Vertikalverteilung der Spurenstoffe zu erhalten (Inversion). Zur Anwendung der Inversion muss man geeignete Annahmen über die physikalischen Eigenschaften und Vertikalverteilungen der Streuzentren treffen oder diese aus anderen Messungen beziehen.

Die benötigten Aerosolvertikalprofile kann man einerseits durch vorhandene Komplementärmessungen von Ozonsonden oder anderen Aerosol-Messverfahren erhalten, man kann sie andererseits auch direkt aus den MAX-DOAS-Messdaten errechnen, wobei man ausnutzt, dass die Vertikalverteilung von  $O_4$  bekannt ist.

Wie beim Spurenstoff-Vertikalprofil-Retrieval wird auch hier die „optimal estimation“-Methode verwendet, um den Startwert der Schätzung iterativ so zu verändern, dass Modell und Messung eine definierte Abweichung nicht überschreiten.

Abweichungen in den gemessenen Säulen bei Auswertungen zu einer aktuellen Referenz können sowohl durch Änderungen der Spurenstoffkonzentration als auch durch Änderungen des Lichtweges hervorgerufen werden. Um eine grobe Abschätzung der Spurenstoffkonzentration zu erhalten, ohne das recht aufwendige Profilretrieval durchzuführen, kann man die gemessene schräge Säulendichte (dSCD) mit der

---

<sup>2</sup>Die dSCD (differenzielle schräge Säule) ist das Integral über die Molekül-Konzentration entlang des Lichtwegs pro Flächeneinheit.

---

gleichzeitig gemessenen dSCD von  $O_4$  normieren, indem man sie durch die  $O_4$ -dSCD teilt.

Durch Normierung der Spurenstoffe mit  $O_4$ , sollten die gemessenen Säulendichten nicht mehr lichtwegabhängig sein, vorausgesetzt der Spurenstoff besitzt die gleiche Höhenverteilung wie das  $O_4$ . Hierdurch geht die Information über den Absolutwert der dSCD verloren, jedoch kann man Änderungen der Spurenstoffkonzentration unabhängig vom Lichtweg unterscheiden.

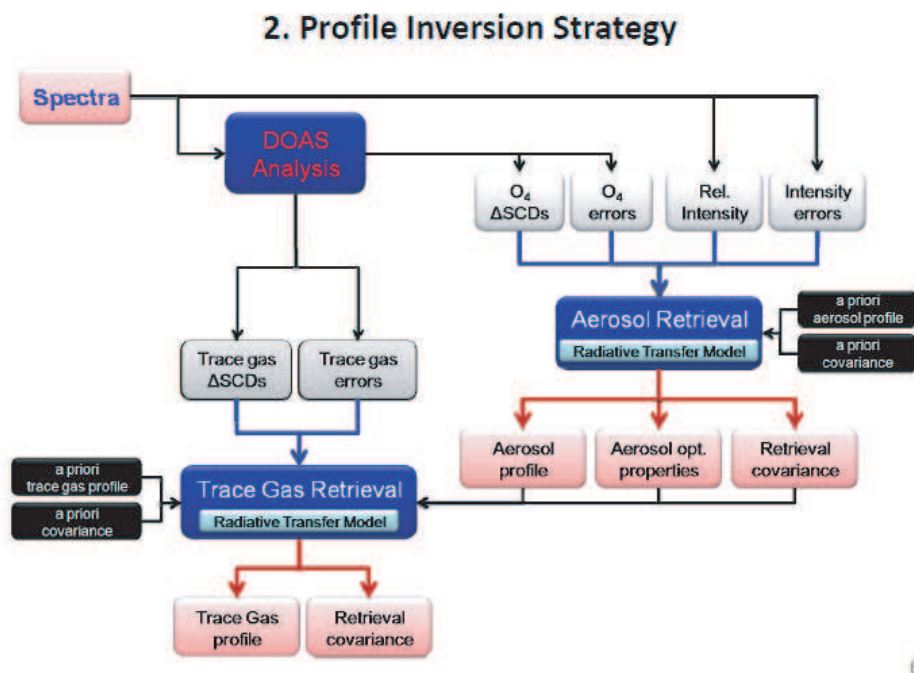
In den Morgen- und Abendstunden bei niedrigen Sonnenständen ist die zeitliche Änderung der stratosphärischen Lichtwege am stärksten und somit die Fehler der troposphärischen Differenzen bei der Auswertung größer. Um die Zeitdifferenz hier möglichst gering zu halten, sollten keine kompletten Elevationssequenzen gemessen werden, sondern nur ein kleiner Elevationswinkel und die dazugehörige Referenz.

### 7.0.3 Spurenstoffprofile

Der Strahlungstransport bei MAX-DOAS-Messungen wird vom Spurenstoffretrieval mit Hilfe von SCIATRAN 2 über Spurengas-Profil-Inversion berechnet [Deutschmann (2009), Yilmaz (2012)].

Die Spurengas-Profil-Inversion von Selami Yilmaz arbeitet nach dem in Abb. 7.2 abgebildeten Schema.

Die Messwerte werden mittels DOAS-Analyse ausgewertet. Anschließend werden die gemessenen  $O_4$ -SCD-Werte und die relativen Intensitäten (bei der entsprechenden Wellenlänge) verwendet, um ein Aerosolprofil zu erstellen. Dieses Aerosolprofil wird nun vom Spurenstoff-Retrieval verwendet, um aus den entsprechenden Spurenstoff-Messwerten (SCD) Spurenstoff-Profile zu berechnen.



**Abbildung 7.2:** Arbeitsschema der Spurenstoff-Profilberechnungen nach [Yilmaz (2012)].

Die größten Unsicherheiten in den Spurengaskonzentrationen bei den hier aufgeführten MAX-DOAS-Langzeit-Messungen liegen in der Profilinversion. Aufgrund der häufig wechselnden Sichtbedingungen, und da keine zuverlässigen Aerosolprofile aus den Messungen erstellt werden konnten, werden daher die Ergebnisse der MAX-DOAS-Messungen als differenzielle Säulendichten dSCD angegeben. Ein Vergleich mit den LP-DOAS-Messungen zeigt jedoch, dass eine Annahme von 10 km als Lichtweg die Säulen recht gut in Mischungsverhältnisse konvertiert. Dies entspricht einem Faktor von  $2,49 \cdot 10^{-13}$  (Gl.4.9).

#### 7.0.4 Einstellen der DOAS-Auswerteparameter

Die ersten Auswertungen des Mini-MAX-DOAS ließen an der Korrektheit der Ergebnisse zweifeln. Eine starke Antikorrelation von BrO und HCHO sowie Unstetigkeiten im Tagesgang beider Spurenstoffe ließen die Ergebnisse unglaublich erscheinen (Abb. 7.3). Daraufhin wurden alle Auswerteparameter nochmals überprüft.

Bei der Überprüfung stellte sich heraus, dass der verwendete Literatur-Wirkungsquerschnitt von „BrO 298K Wilmouth1998“ [Wilmouth et al. (1999)] nicht von Vakuum auf Umgebungsdruck konvertiert wurde. Dies hat eine Stauchung und eine Verschiebung des Spektrums zur Folge. Der Shift des Wirkungsquerschnittes beträgt etwa 0,1 nm in dem gewählten Auswertebereich von 332 nm-356 nm. Dies zeigte, dass gleichzeitige Verwendung von Wirkungsquerschnitten, welche im Vakuum aufgenommen wurden und anderen, welche in Luft aufgenommen wurden, zu falschen Resultaten führen kann (vgl. Abb. 7.4). Vor allem bei niedrigen Bromoxid-Konzentrationen wurden

---

die Ergebnisse stets negativ. Im Durchschnitt zeigen sich Unterschiede zwischen der ersten Auswertung und den finalen Einstellungen von durchschnittlich 1 - 2 ppt BrO bei einem mittleren BrO-Mischungsverhältnis von 1 ppt BrO.

In der Folge wurden mehrere Auswerteszenarien getestet. Einmal wurde der verwendete BrO-Literaturwirkungsquerschnitt gewechselt und „BrO 298K Wilmouth1998“ durch „BrO Fleischmann 298K nmair2004.xs“ [Fleischmann et al. (2004)] ersetzt. Beide Wirkungsquerschnitte unterscheiden sich geringfügig in der Stärke der Absorptionsbanden. Mit beiden Fitszenarien wurde einmal der Shift auf  $\pm 0.05$  nm beschränkt und ein anderes Mal nicht festgelegt, so dass keine Beschränkung des Shifts vorgegeben wurde. Das Ergebnis dieser Auswertungen ist anhand eines Beispieltages, dem 12.12.2006, dargestellt (Abb. 7.4). Die Auswertungen mit den Wirkungsquerschnitten „BrO „Wilmouth1998“ und HCHO „Rogers 1990“ mit freiem Shift, zeigte starke Unstetigkeiten im Tagesgang von BrO und HCHO. Verlinkt man die Wirkungsquerschnitte nicht untereinander und beschränkt man den Shift nicht auf ein geringes Intervall, so passiert es gelegentlich, dass die Wirkungsquerschnitte verschoben werden und sich hierdurch schlagartig die BrO-SCD verkleinert und die HCHO-SCD vergrößert. Erst das finale Fitszenario mit den Wirkungsquerschnitten „BrO-Fleischmann“ zusammen mit „HCHO Meller Moortgat“ [Meller and Moortgat (2000)] zeigte stetige Fitergebnisse und gute Vereinbarkeit mit den LP-DOAS-Messungen. Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass sich während der Betrachtungen der Auswertungen zeigte, dass atmosphärische Spurengase meist keine unstetigen Konzentrationsänderungen aufweisen. Sind die Schwankungen in den Konzentrationsänderungen größer als der eingezeichnete Fehler, so weist dies meist auf fehlerhafte Messungen hin oder systematische Probleme. Daher ist die Standardabweichung der Messwerte von einem gemittelten Tagesgang für die Praxis eine sehr gute Größe für die Einschätzung des Messfehlers. Die Ermittlung des Messfehlers durch den Fitfehler des DOAS-Fits berücksichtigt keine systematischen Fehler und auch der Korrekturfaktor nach Stutz und Platt (Kapitel 6) berücksichtigt nicht explizit Fehler der Wirkungsquerschnitte.

## **Handhabungsprobleme durch zu große Ergebinsdateien**

Nach der Auswertung der Mini-MAX-Daten eines Jahres ergab sich ein neues unerwartetes Problem. Es zeigte sich, dass viele Programme, die zur Darstellung der Messwerte benutzt werden, die enormen Datenmengen nicht verarbeiten konnten. Daher mussten die Ausgabedateien von DOASIS auf die notwendigsten Ausgaben reduziert werden. Außerdem wurde zur Verarbeitung der Messdaten (Korrelationsplot und Mittelwertbildungen) ein MATLAB-Skript verwendet. Jedoch auch MATLAB stieß bei den nicht reduzierten Datensätzen an die Grenze des Programmspeichers. Da die Messungen bis mindestens 2016 weitergeführt werden, sollte über eine Strukturierung der Datensätze und eine Einteilung in maximale Auswertezeiträume nachgedacht werden. Die komprimierten Ergebnisse dieser Zeiträume können dann wiederum zusammengefasst werden, um Analysen über langfristige Änderungen oder zyklische Verhaltenweisen zu erstellen.

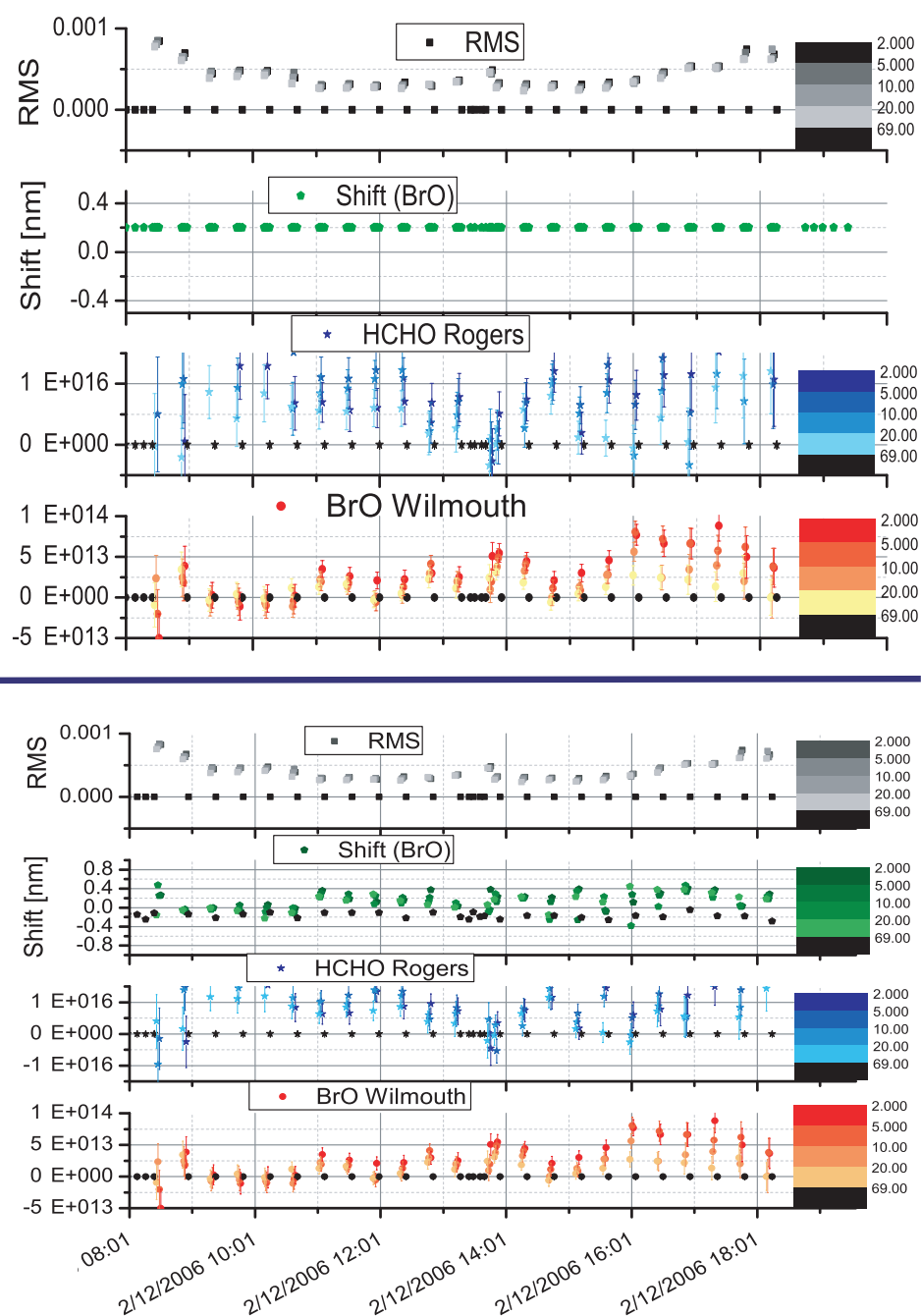
### Finale Parameter des DOAS-Fits

Das Fitzenario enthielt bei allen MAX-DOAS-Auswertungen folgende Einstellungen:

Die Referenz, der Ring und das orthogonalisierte und modifizierte Ringspektrum (Ring 4. Ordnung) wurden fest verlinkt, Shift und Squeeze als freie Parameter gewählt. In DOASIS wurde ein Offset-Polynom 1. Ordnung (im Intensitätsraum) eingestellt, um Streulicht zu berücksichtigen und ein Offset-Polynom 3. Ordnung (im logarithmischen Raum) zur Berücksichtigung breitbandiger Strukturen.

Die Spektren wurden mit einem HG-Spektrum vorkalibriert und anschließend mit einem hochaufgelösten Sonnenspektrum (Kurusz- Spektrum) [Kurucz et al. (1984)] nachkalibriert. Hierzu wurde das Kuruszspektrum mit dem jeweiligen Faltungskern, welcher auch für Faltung der Wirkungsquerschnitte benutzt wurde, gefaltet und somit der Instrumentenauflösung angepasst. Anschließend wurde ein Mittagsspektrum in iterativen Schritten an das Kurusz-Spektrum angefitet und somit nachkalibriert. Dies wurde iterativ solange wiederholt, bis die Änderung der Neukalibrierung weniger als 0.003 nm betrug.

Die im ersten Durchlauf verwendeten Fiteinstellungen und Wirkungsquerschnitte können Tabelle 8.2 und 8.3 entnommen werden.



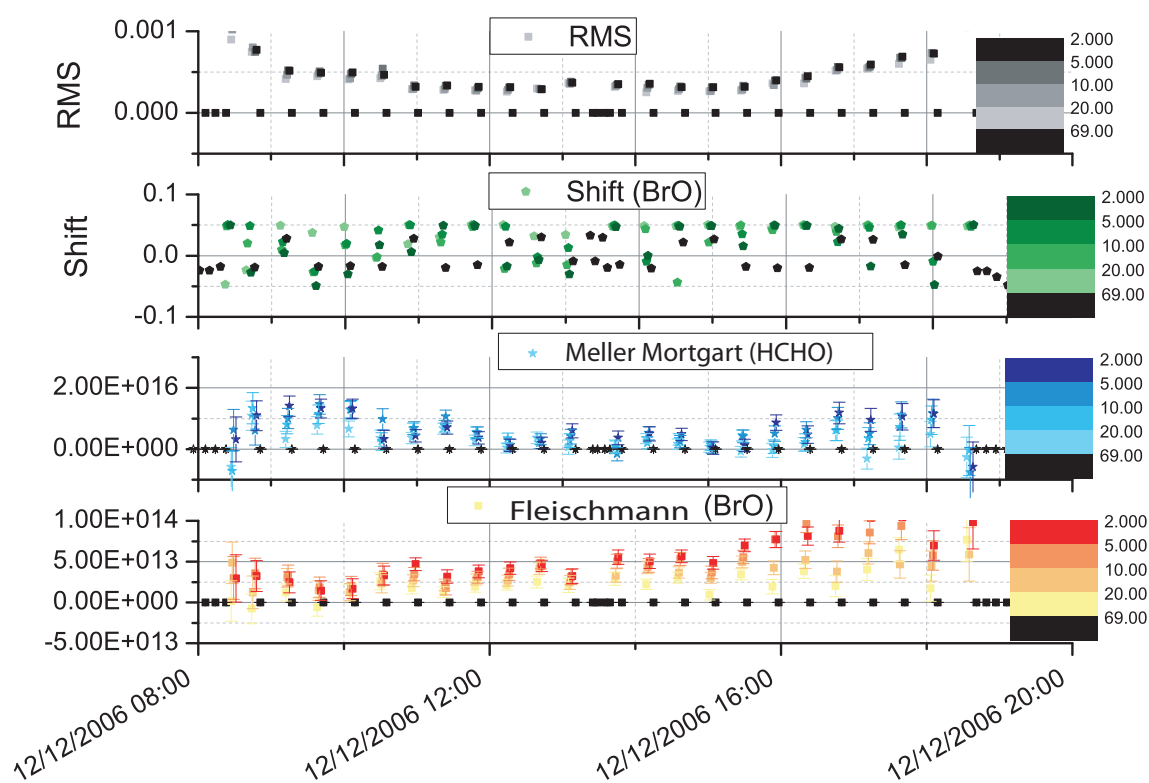
**Abbildung 7.3:** Ergebnisse des ersten Durchlaufs der MAX-DOAS-Auswertungen mit nicht auf Luft konvertierten HCHO Wirkungsquerschnitt. Negative BrO-Messwerte vormittags und Unstetigkeiten um die Mittagszeit sind hier viel ausgeprägter als bei den finalen Fiteinstellungen (Abb. 7.4). Oben mit festem Shift von 0.2 nm, unten freier Shift  $\pm 0,05$  nm.

Name Auswertung	Faltuns- kern [nm]	Auswerte- Bereich	Gefittete Spurengase
BrO, O <sub>4</sub> HCHO	334,14	336 nm - 356 nm	Ring, BrO, NO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , O <sub>4</sub> , HCHO, Ring 4.Ord., Ofs.Pol.1.Ord., Pol.3.Ord.
O <sub>4</sub>	334,14	352 nm - 370 nm	Ring, BrO, NO <sub>2</sub> 294K, O <sub>3</sub> 223K, O <sub>4</sub> , HCHO, Ring 4.Ord.,Ofs.Pol.1.Ord., Pol.3.Ord.

**Tabelle 7.1:** Wirkungsquerschnitte Mini-MAX-DOAS Oktober 2006 für den ersten Durchlauf.

Spurengas Name	Literatur Wirkungsquerschnitt
BrO	BrO Wilmouth
HCHO	Rodgers
O <sub>4</sub>	O <sub>4</sub> Herman
O <sub>3</sub>	O <sub>3</sub> Vandale
NO <sub>2</sub>	no2 Voigt 293k1000mbar 2002 air.xls

**Tabelle 7.2:** Zugewiesene Literaturwirkungsquerschnitte Mini-MAX-DOAS Oktober 2006 für den ersten Durchlauf.



**Abbildung 7.4:** Finale Fiteinstellungen mit BrO-Wirkungsquerschnitt Fleischmann und einem begrenztem Shift von 0.1 nm.



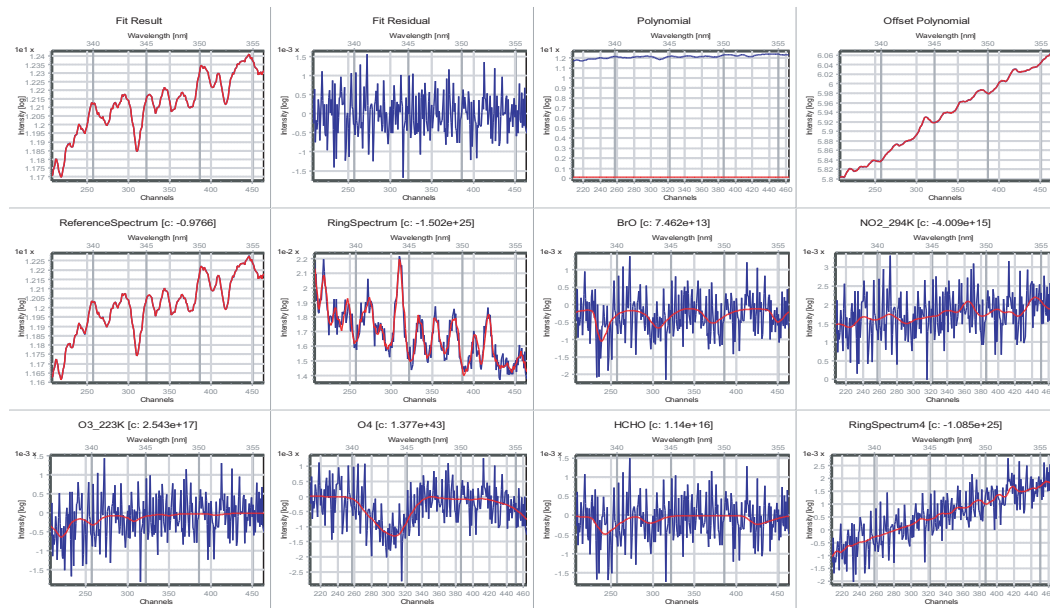
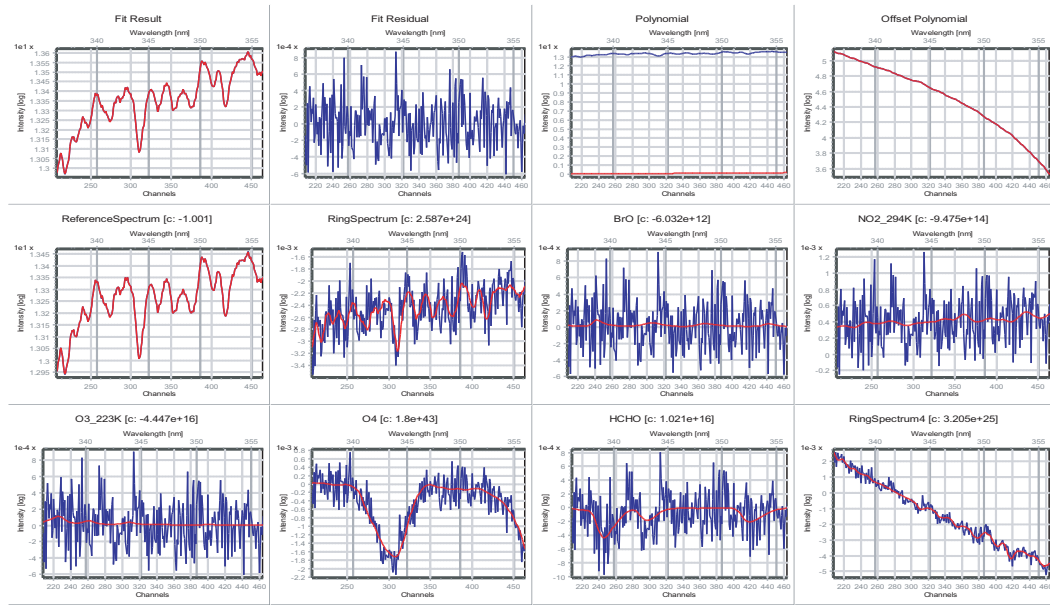
---

Name Auswertung	Faltuns- kern [nm]	Auswerte- Bereich	Gefittete Spurengase
BrO, O4 HCHO	334,14	332 nm - 356 nm	Ring, BrO, $NO_2$ , $O_3$ , $O_4$ , HCHO, Ring 4.Ord., Ofs.Pol.1.Ord., Pol.3.Ord.
O4	334,14	352 nm - 370 nm	Ring, BrO, $NO_2$ 294K, $O_3$ 223K, $O_4$ , HCHO, Ring 4.Ord.,Ofs.Pol.1.Ord., Pol.3.Ord.

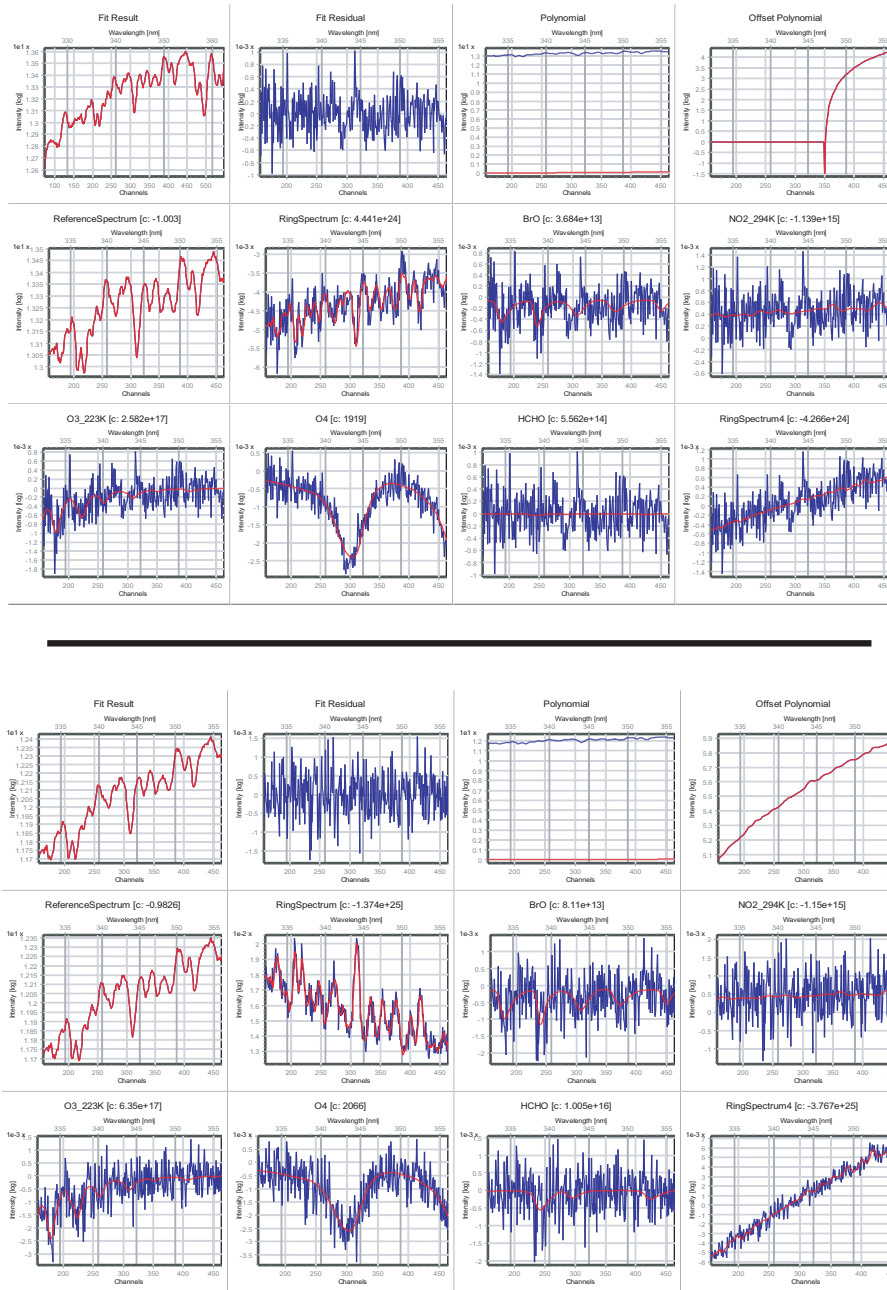
**Tabelle 7.3:** Wirkungsquerschnitte Mini-MAX-DOAS 2006-2008 „finale Einstellungen“.

Spurengas Name	Literatur Wirkungsquerschnitt	Referenz
BrO	BrO Fleischmann 298K nmair2004	[Fleischmann et al. (2004)]
HCHO	HCHO MellerMortgar 298k	[Meller and Moortgat (2000)]
O4	O4 Greenblatt1990-UVcor	[Greenblatt et al. (1990)]
$O_3$	$O_3$ SerdyuchenkoGorshelevJuly2012 293K	[Chehade et al. (2012)]
$NO_2$	$NO_2$ Voigt 293kAir 1998	[Voigt et al. (2002)]
IO	Spietz 298k	Spietz et al. (2005)

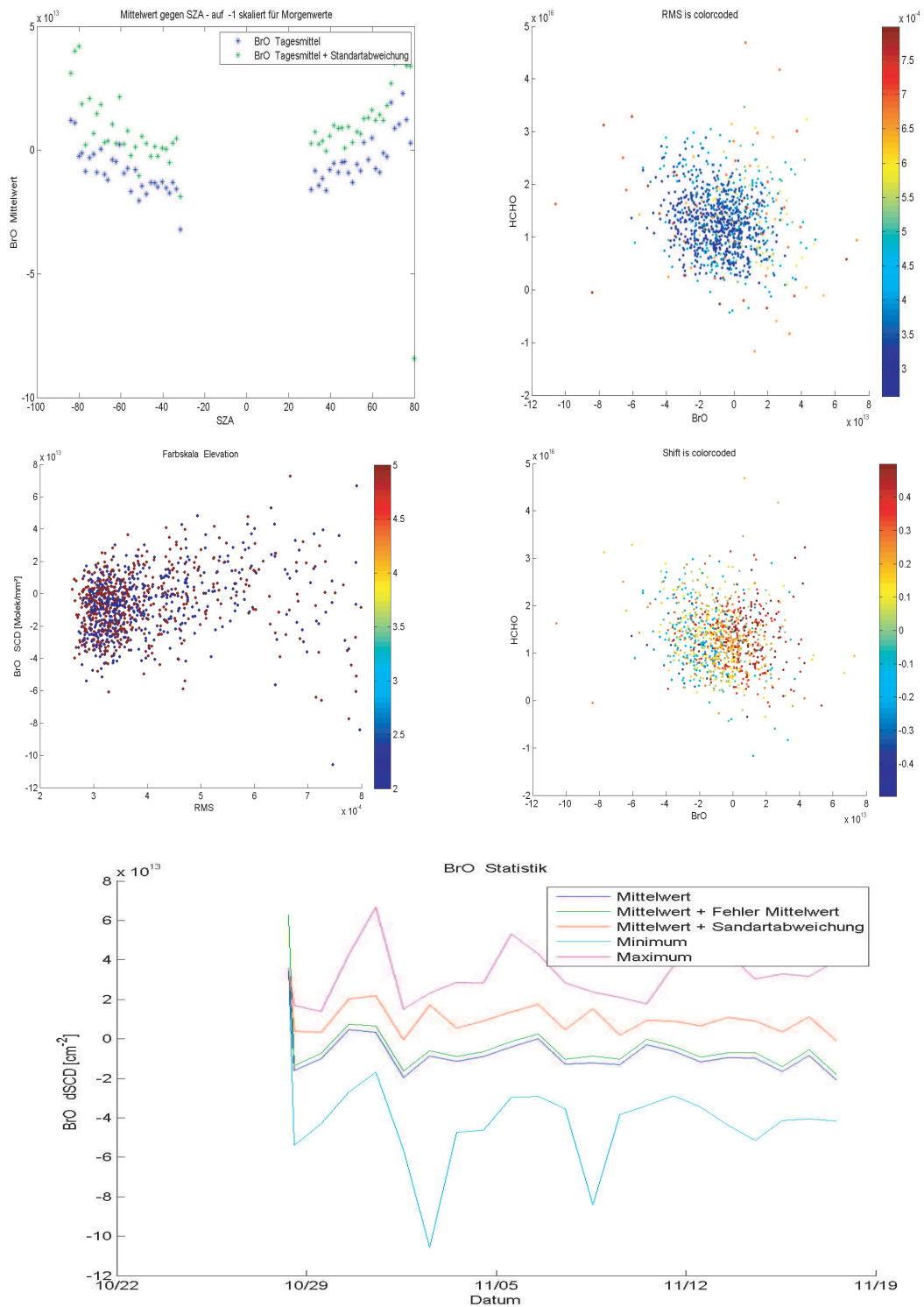
**Tabelle 7.4:** Zugewiesene Literaturwirkungsquerschnitte Mini-MAX-DOAS 2006-2008 „finale Einstellungen“.



**Abbildung 7.5:** Beispielfit mit scheinbar nicht vorhandenem BrO. Mit den Fiteinstellungen „erster Durchlauf“ anhand eines Messspektrums vom 12.12.2006 15:03 Uhr 5 °-Elevation (oberer Fit) und einer hohen BrO-Konzentration von  $\approx 3$  ppt und einer dSCD von  $8 \cdot 10^{13} \frac{\text{Molek.}}{\text{cm}^2}$  (unterer Fit).



**Abbildung 7.6:** Beispielfit einer mittleren BrO-Konzentration von  $\approx 1$  ppt, einer dSCD von  $3 \cdot 10^{13} \frac{\text{Molek.}}{\text{cm}^2}$  mit den finalen Einstellungen anhand eines Messspektrums vom 12.12.2006 15:03 Uhr 5°-Elevation (oberer Fit) und einer recht hohen BrO-Konzentration von  $\approx 3$  ppt und einer dSCD von  $8 \cdot 10^{13} \frac{\text{Molek.}}{\text{cm}^2}$  (unterer Fit).



**Abbildung 7.7:** BrO-Auswertung mit ersten Einstellungen Oktober und November 2006. Oben links: BrO-Tagesmittelwerte und Standardabweichung; Oben rechts: HCHO gegen BrO, farbig: RMS. Mitte links: BrO gegen RMS, farbig: Elevation (nur 2° und 3°); Mitte rechts: HCHO gegen BrO, farbig: Shift. Unten Tagesmittelwerte der verwendeten Messungen. Linien in der Grafik von oben nach unten: Tagesmaximum, Tagesmittelwert + Standardabweichung, Tagesmittelwert+ Fehler, Tagesmittelwert, Tagesminimum. Sowohl im mittleren Tagesgang (oben links) als auch in den Tagesmittelwerten (unten grüne und blaue Linie) erkennt man die negativen BrO-Säulen. Man erkennt auch eine deutliche Korrelation zwischen dem Shift der Wirkungsquerschnitte und den BrO- bzw. HCHO-Säulen unten rechts.

---

Beschreibung Abb. 7.7:

**Obere Reihe Abb. 7.7 linker Graph:**

Mittlerer Tagesgang von BrO mit Standardabweichung. Errechnet aus allen Messwerten des ausgewerteten Zeitintervalls. Die Messfehler der jeweiligen BrO-Säulen wurden bei der Berechnung der Mittelwerte gewichtet, damit Ausreißer die Statistik nicht beeinflussen. Um jahresübergreifend einheitliche Angaben zu gewährleisten<sup>3</sup>, wird der Tagesgang nicht mit Uhrzeit angegeben, sondern nach Abweichung der Sonne vom Zenit (SZA). Hierbei entsprechen  $-90^\circ$  dem Sonnenaufgang und  $90^\circ$  dem Sonnenuntergang. Da die Sonne auf der CVAO nur an zwei Tagen im Jahr den Zenit durchläuft, aber der tägliche Sonnenzenitwinkel zwischen  $\pm 20$  und  $\pm 90$  liegt, sind diese bei den statistischen Berachtungen besser repräsentiert.

**Obere Reihe Abb. 7.7 rechter Graph:**

Hier ist die Säulendichte von Formaldehyd gegen die Bromoxid-Säulendichte aufgetragen, um Korrelationen beider Spurenstoffe zu erkennen. Obwohl nicht sonderlich viele Messwerte vorhanden sind, erkennt man die Tendenz, dass hohe Formaldehyd-Werte mit geringen RMS nur bei niedrigen BrO-Werten auftraten und umgekehrt. Da die Nachweisgrenze von der Größe des Residuums abhängt, wurde das RMS der Messungen farbig hervorgehoben.

**Mittlere Reihe Abb. 7.7 linker Graph:**

Hier werden die BrO-Säulen gegen Ihr Residuum dargestellt. Die Farbskala markiert den Elevationswinkel.

**Mittlere Reihe Abb. 7.7 rechter Graph:**

Hier ist wie in der darüberliegenden Abbildung die Säulendichte von Formaldehyd gegen die Bromoxid-Säulendichte aufgetragen. Diesmal ist jedoch der Shift aller verlinkten Wirkungsquerschnitte farbig dargestellt. Man erkennt deutlich, dass ein positiver Shift höhere BrO-Säulen generiert, während ein negativer Shift geringere oder sogar negative BrO-Säulen fördert. Dieser Graph zeigt deutlich die Notwendigkeit zur Beschränkung des Shifts.

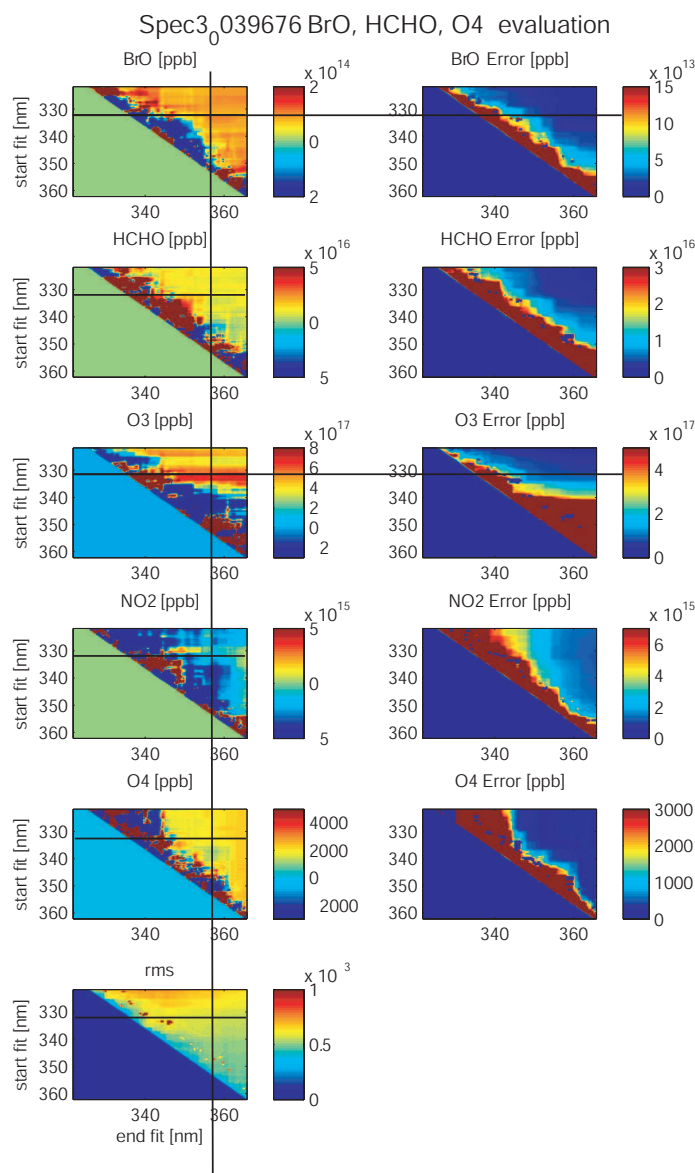
**Untere Reihe Abb. 7.7:**

Hier ist der zeitliche Verlauf der BrO dSCD Tagesmittelwerte abgebildet. Um eine Aussage über die Amplitude der Tagesmessungen zu machen, wurden die Tages-Maxima und Minima mit eingezeichnet. Weiterhin ist der statistische Fehler des DOAS-Fits sowie die Standardabweichung des Mittelwerts vermerkt. Aus der Größe der Standardabweichung kann man erkennen, wie sehr die Messwerte um den Mittelwert streuen. Die Wirkungsquerschnitte und Fitszenarien der finalen Einstellungen in DOASIS wurden im Folgenden für alle MAX-DOAS-Auswertungen verwendet. Die Qualität des Fits kann anhand eines Beispielfits mit diesen Einstellungen in

---

<sup>3</sup>Der Sonnenaufgang und Sonnenuntergang verschiebt sich im Laufe eines Jahres auf den Kap Verdischen Inseln um etwa eine Stunde. Da viele chemische Reaktionen durch photochemische Prozesse kontrolliert werden, wurde als Skala für den Tagesgang eine Einheit gewählt, welche immer den gleichen x-Achsenabschnitt bei Sonnenaufgang repräsentiert.

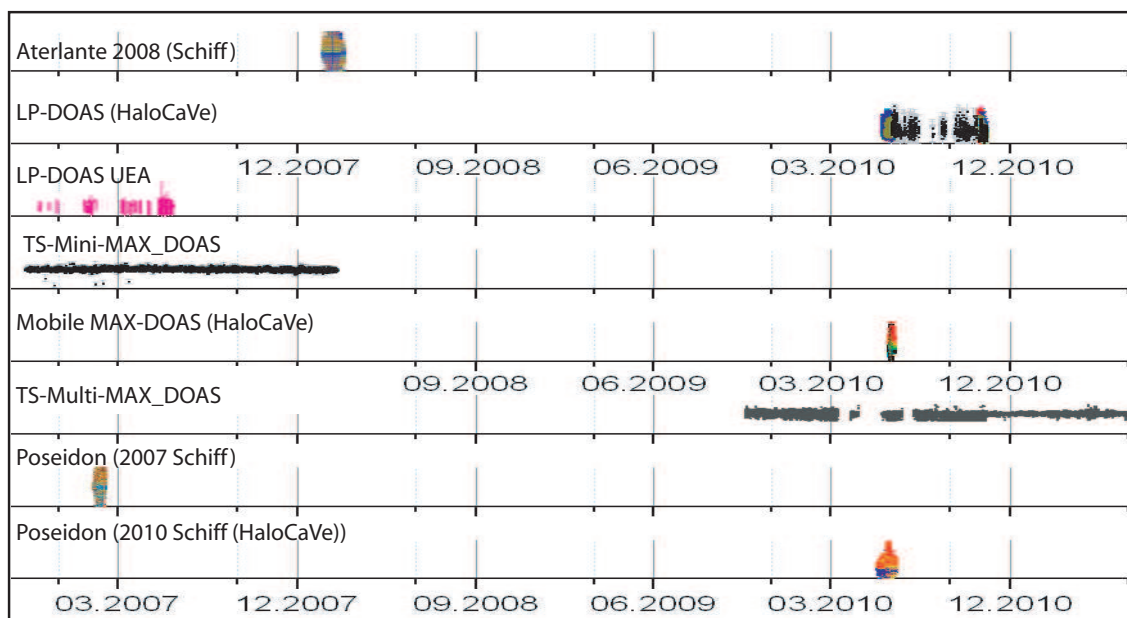
Abb. 7.6 betrachtet werden. Dass das Fitergebnis mit den gewählten Einstellungen sehr stabil ist und auch kaum von Variationen des Auswertebereichs beeinflusst wird, kann man dem Vogel-Sihler-Plot (Abb. 7.8) entnehmen.



**Abbildung 7.8:** Graphische Darstellung der Variation der Auswertebereiche mit den finalen Einstellungen (Vogel-Siehler-Plot) eines 5°-Spektrums vom 12.12.2006 16:47 Uhr. Der für die finale Auswertung gewählte Fitbereich 332 nm - 356 nm ist mit den schwarzen Linien im linken Graphen gekennzeichnet.

## 8 Messungen

In diesem Kapitel werden Messaufbau und Ergebnisse von allen Kampagnen, welche für diese Arbeit verwendet wurden, vorgestellt. Anhand der Zeittafel (Abb. 8.1) erhält man einen Überblick der für die Diskussion verwendeten Messungen. Im Zeitraum von 2006 bis heute wurden im Rahmen des Verbundprojektes SOPRAN, welches diese Arbeit maßgeblich finanziert hat, folgende Messungen durchgeführt:



**Abbildung 8.1:** Zeitliche Übersicht der auf den Kap Verdischen Inseln durchgeführten Messungen von 2006 bis 2011.

- Langzeitmessung auf dem Kap Verden Atmosphären Observatorium (CVAO) 2006-2012. Voraussichtlich werden die Messungen bis 2016 weitergeführt.
- Schiffskampagnen
  - P348 Poseidon MAX-DOAS-Acton (Mauretanien Auftrieb) Februar 2007
  - Aterlante/03 MAX-DOAS-Acton (Mauretanien Auftrieb) Februar 2008
  - P399 MAX-DOAS-Acton (Mauretanien Auftrieb) Juni 2010
- Intensivkampagne HaloCaVe 2010
  - Langpfad Messungen (CVAO) Juni-Sept. 2010
  - Cavity Messungen (CVAO) Juni 2010
  - Mobile MAX-DOAS Messungen (Sal und CVAO) Juni 2010



### 8.0.5 Das Kap Verde Atmosphären Observatorium „CVAO“



**Abbildung 8.2:** Bild des Kap Verde Atmosphären Observatorium „CVAO“.

Die Mess-Strategie sah vor, Langzeitstudien unterstützt von Messkampagnen in der Umgebung des Beprobungs-Gebietes zu unternehmen, um Aufschluss über die Emissionsstärke der reaktiven Halogenverbindungen und ihrer Quellen zu erhalten.

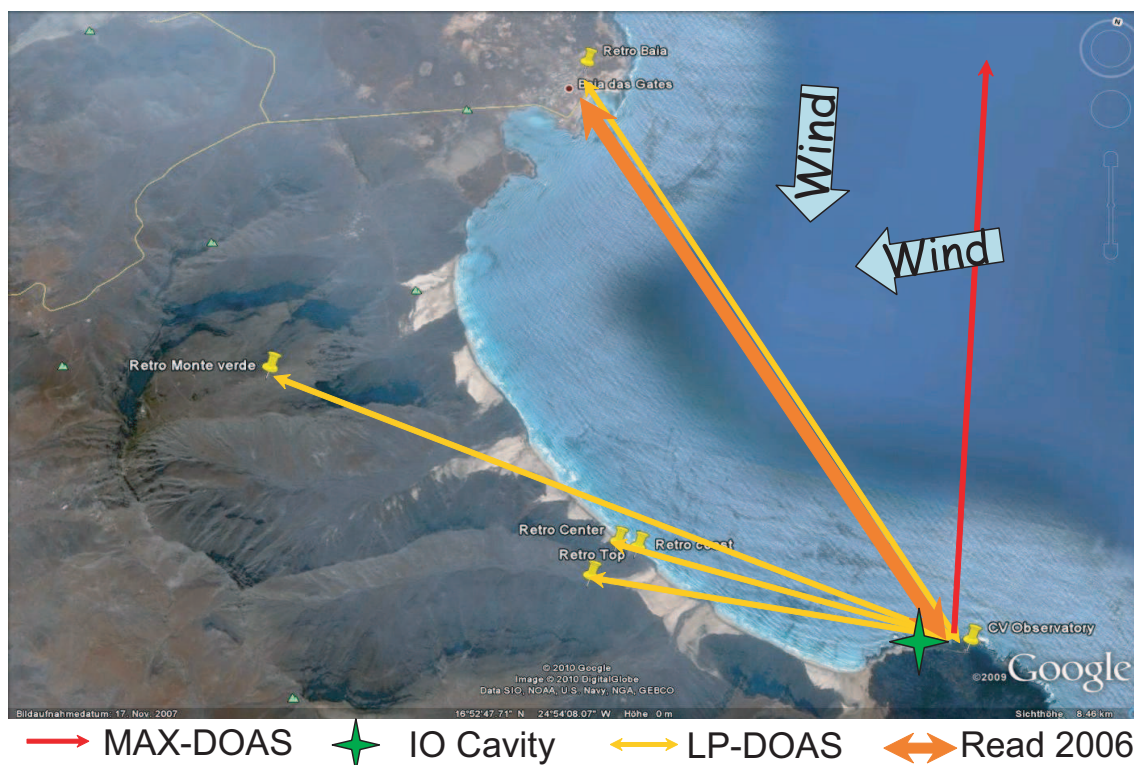
Als Ausgangspunkt für die Langzeitstudien wurde das Kap Verde Atmosphären Observatorium „Cape Verde Atmospheric Observatory“ (CVAO) (Abb. 8.2) gewählt. Das CVAO ist Teil einer britisch-deutschen Initiative, welche von dem internationalen Projekt SOLAS (Surface Ocean Lower Atmospheric Study), von dem EU-Projekt TENATSO (Tropical Eastern North Atlantic Time-Series Observatory) und von dem deutschen Projekt SOPRAN (Surface Ocean Processes in the Anthropocene) unterstützt wird. Ziel dieser Projekte ist es, die Interaktion zwischen Ozean und Atmosphäre besser zu verstehen und die potenziellen Auswirkungen von Veränderungen, wie einen Temperaturanstieg bedingt durch den Klimawandel, zu bestimmen.

Aufgrund seiner günstigen geographischen Position, ( $16^{\circ} 51' 49''$  N,  $24^{\circ} 52' 02''$  W) im nord-östlichen tropischen Atlantik etwa 400 km vor der mauretanischen Küste und der ganzjährigen, kontinuierlichen Passatwinde, ist das CVAO hervorragend geeignet, um bodengestützte Langzeitstudien mit Luftmassen mariner Herkunft durchzuführen. Schon seit 2006 werden neben den hier behandelten Halogenverbindungen Langzeit-Messungen von den Spurengasen  $O_3$ ,  $CO$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $NO_x$ ,  $NO_y$  und VOCs sowie Langzeit-Messungen zur Ermittlung von meteorologischen Daten und Aerosolen durchgeführt.



Zur wissenschaftlichen Unterstützung der Langzeitstudien wurden während der Intensiv-Messkampagne „HaloCaVe“ zusätzlich zu den MAX-DOAS Zeitreihen Lang-Pfad-DOAS Messungen und Cavity-Enhanced-DOAS Messungen auf der CVAO-Station durchgeführt. Weiterhin wurden mobile MAX-DOAS Messungen auf den Insel Sal und Sao Vicente und Schiffsmessungen auf der MS Poseidon getätigt.

## 8.1 Langzeitmessungen auf der CVAO



**Abbildung 8.3:** Lageplan der landbasierten DOAS-Messungen auf SAO Vicente.

Die Langzeitmessungen zur Detektion reaktiver Halogenverbindungen (RHS) wurden mit zwei unterschiedlichen Instrumenten durchgeführt. Von November 2006 bis Februar 2008 wurden Messdaten in einem Wellenlängenbereich von 320 nm bis 455 nm mit einem HMT Mini-MAX-DOAS Instrument aufgenommen. Ab Oktober 2009 bis Oktober 2012 wurde ein Multi-MAX-DOAS Instrument mit drei Spektrographen verwendet, welche einen Wellenlängenbereich von 300 nm bis 800 nm bei einer Auflösung von 0.8 nm abdeckten.

Die Ursache des Geräthewechsels war einerseits ein Defekt am Mini-MAX-DOAS Instrument aufgrund der schwierigen klimatischen Bedingungen auf der Messstation, andererseits sollte durch das neue Instrument die Nachweisgrenze verbessert werden und durch den deutlich größeren Spektralbereich auch weitere Spurenstoffe messbar werden.

Bei allen MAX-DOAS Auswertungen wurde als Abbildungsfunktion für den UV-

Bereich die 334,14 nm Quecksilberemissionslinie für die Faltung der Wirkungsquerschnitte für die Spurenstoffe BrO, HCHO, O<sub>4</sub> sowie NO<sub>2</sub> verwendet. Für den Vis-Bereich und die Spurenstoffe IO, NO<sub>2</sub> und CHOCHO wurde die 404,66 nm Quecksilberemissionslinie für die Faltung der Wirkungsquerschnitte verwendet.

### 8.1.1 Resultate der Langzeitmessungen

Obwohl eine Vielzahl der Einzelmessungen unterhalb der Nachweisgrenze (4 x Fitfehler, siehe Kapitel 6) liegen, lassen sich dennoch über längere Zeiträume durch Mittelung der Messwerte Aussagen über den durchschnittlichen Tagesgang, das Monatsmittel und über den Jahresgang der Spurengase BrO und IO treffen. Hierzu wurden die HD-MAX-DOAS-Messdaten von Oktober 2006 bis Februar 2008 mit dem vorhergehend beschriebenen Einstellungen ausgewertet und unter statistischen Gesichtspunkten betrachtet (vgl. Abb. 8.5 und 8.8).

Um die Qualität der Messdaten zu verbessern, wurden die Messdaten vor der Mittelwertbildung folgendermaßen gefiltert und anschließend der Mittelwert mit quadratisch gewichtetem Fehler nach Gl. 8.1 errechnet.

Einstellungen des Filters für den mittleren Tagesgang:

- Der RMS-Wert des Residuums darf den Wert  $8 \cdot 10^{-4}$  nicht überschreiten.
- Die Größe der BrO-dSCD muss kleiner als  $3 \cdot 10^{14} \text{ molek/cm}^2$  sein.
- Es werden nur die 2°-Messungen verwendet.

Mittelwert

Der Mittelwert der jeweiligen Mittelungsintervalle wird nach Gl. 8.1 gebildet.

$$\bar{x}_{\text{mittel}} = \frac{\sum_{i=1}^N \frac{x_i}{\sigma_i^2}}{\sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2}} \quad (8.1)$$

Hierbei bezeichnet  $\bar{x}_{\text{mittel}}$  Mittelwert,  $x_i$  den Messwert und  $\sigma_i$  den Fehler des Messwertes.

Gemittelter Fehler

Als gemittelter Fehler wird der Fehler des Mittelwerts bezeichnet. Dieser wird mit zunehmender Anzahl der Messwerte kleiner und ist für Messwerte, welche rein statistische Schwankungen haben, ein gutes Kriterium.

$$\sigma_{\text{gemittelt}} = \sqrt{\frac{1}{\sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2}}} \quad (8.2)$$

Mittlerer Fehler

Als mittlerer Fehler wird der Mittelwert der Messfehler bezeichnet. Dieser nimmt nicht mit der Anzahl der Messwerte ab.

$$\bar{\sigma}_{\text{mittel}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i}}{\sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2}}} \quad (8.3)$$

### Mittlerer Tagesgang BrO

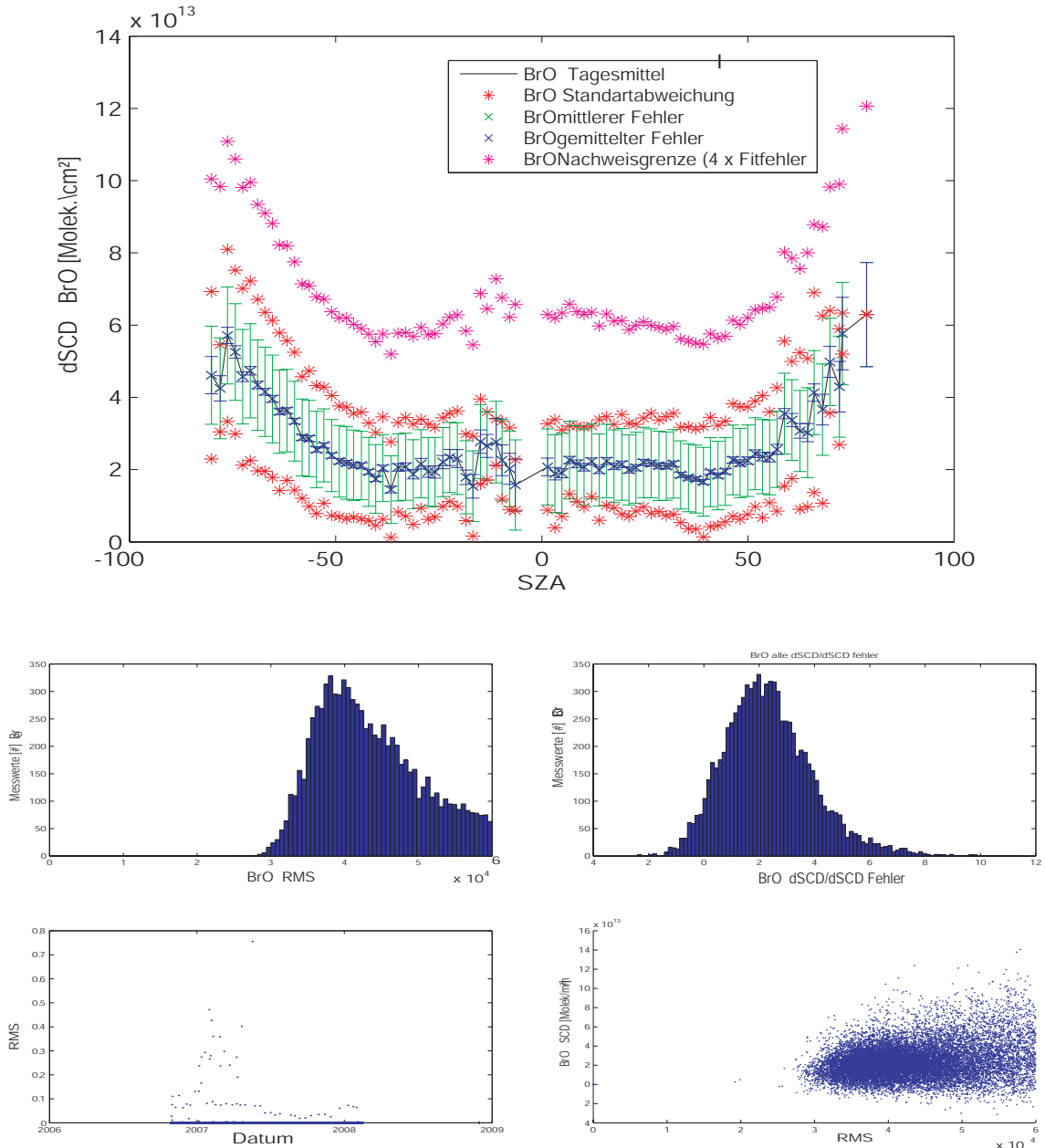
Im mittleren Tagesgang (Abb. 8.5, oben) erkennt man einen Anstieg der BrO-Konzentration zu Sonnenaufgang (SZA -90) und zu Sonnenuntergang (SZA +90). Ein solcher Tagesgang wird auch von Modellrechnungen prognostiziert [von Glasow et al. (2002)] (vgl. Abb. 8.6).

### Monatsmittelwerte BrO

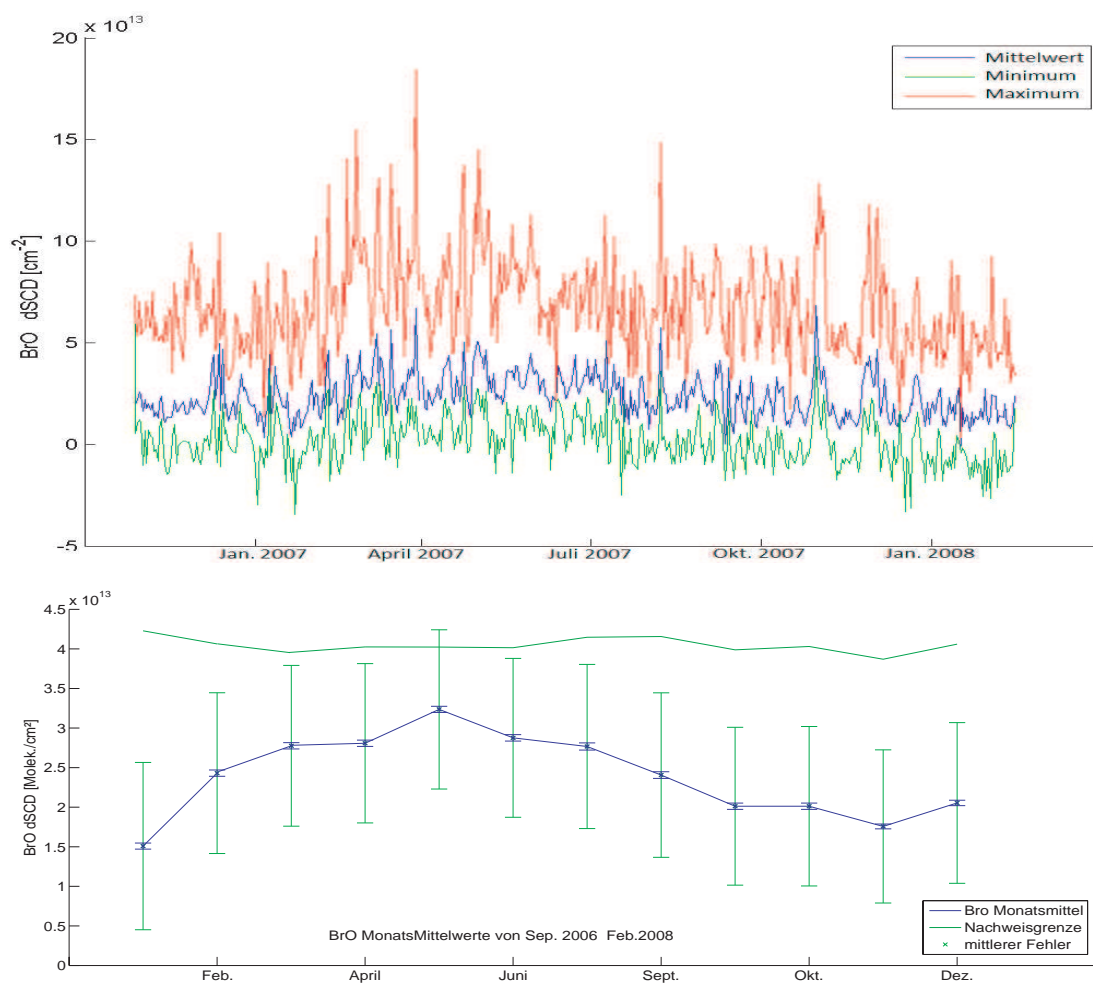
Der BrO-Jahresverlauf besitzt eine deutliche Saisonalität mit einem Maximum von  $3.5 \cdot 10^{13} \text{ Molek./cm}^2$  (ca. 1.3 pptv) im Sommer (Juni) und einem Minimum von  $1.6 \cdot 10^{13} \text{ Molek./cm}^2$  (ca. 0.7 pptv) im Winter (Januar) (Abb. 8.5, unten). Die Ursache dieses Jahresgangs sind momentan noch unklar und werden im Kapitel 9 noch diskutiert.

### Tagesmittelwerte BrO

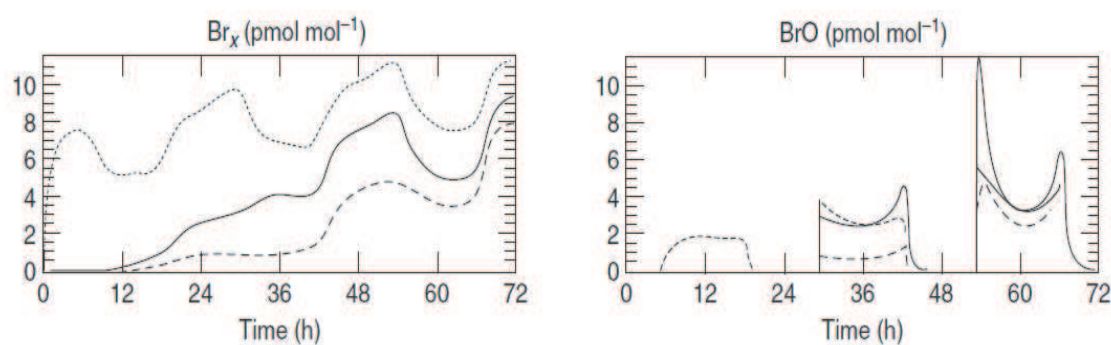
In den Tagesmittelwerten (Abb. 8.5, mitte) erkennt man eine große Varianz der BrO-Messwerte. Obwohl der Tagesmittelwert recht konstant ist mit BrO-Säulendichten von  $2 - 4 \cdot 10^{13} \text{ Molek./cm}^2$  (ca. 0.8 - 1.8 pptv), variieren die Maximalwerte der Einzelmessungen mit Säulendichten von bis zu  $20 \cdot 10^{13} \text{ Molek./cm}^2$  (ca. 8 pptv) doch sehr stark von Tag zu Tag. Die nicht vorhandene Kontinuität des BrO-Signals und die großen Variationen der BrO-Säulendichten lassen darauf schließen, dass die hohen BrO-Emissionen, nur zu einem geringen Teil aus einem konstanten marinen BrO-Hintergrundsignal besteht. Vielmehr ist anzunehmen, dass lokale Variationen des Küstenwassers, des Wellengangs und wechselnde Wetterverhältnisse für die starken Schwankungen verantwortlich sind.



**Abbildung 8.4:** Gemittelter-Tagesgang BrO aus HD-MAX-DOAS-Messungen von 2006 bis 2008. Oberer Graph: Mittlerer Tagesgang der Iodoxidmessungen aufgetragen gegen den Sonnen-Zenit-Winkel (SZA) wobei ein SZA von  $-90^\circ$  dem Sonnenaufgang und ein SZA von  $+90^\circ$  dem Sonnenuntergang entspricht. Mittlerer Graph links: RMS Verteilung der  $2^\circ$ -BrO-Messwerte. Mittlerer Graph rechts:  $2^\circ$ -BrO-Messwert geteilt durch den Fit-Fehler des Messwerts. Unterer Graph links: Zeitreihe der RMS-Verteilung. Unterer Graph rechts: Korrelation von RMS und BrO-Messwert.



**Abbildung 8.5:** BrO-HD-MAX-DOAS-Messungen von 2006 bis 2008. Oberer Graph: BrO-Tagesmittelwerte (blau), BrO-Tagesmaximalwerte (rot) und BrO-Tagesminimalwerte (grün). Unterer Graph: Monatsmittelwerte der BrO-Messungen.



**Abbildung 8.6:** Rechts: Zeitverlauf der Bildung von BrX (Summe aller sich in der Gasphasen befindenden Bromverbindungen außer HBr) und BrO, erstellt mit dem 1-D Modell MISTRA-MPIC. Dargestellt sind untere Troposphäre (MBL) mit Bedingungen aus nicht-industriell beeinflussten Gebieten (durchgezogene Linie), Gebiete mit kontinentalem Einfluss (gepunktete Linie) und für geringe  $O_3$ - und  $SO_2$ -Mischungsverhältnisse bei 50 m Höhe. Die Zeit wird in Stunden nach dem Modellstart angegeben. Übernommen aus [von Glasow et al. (2002)].

## IO

### Mittlerer Tagesgang IO

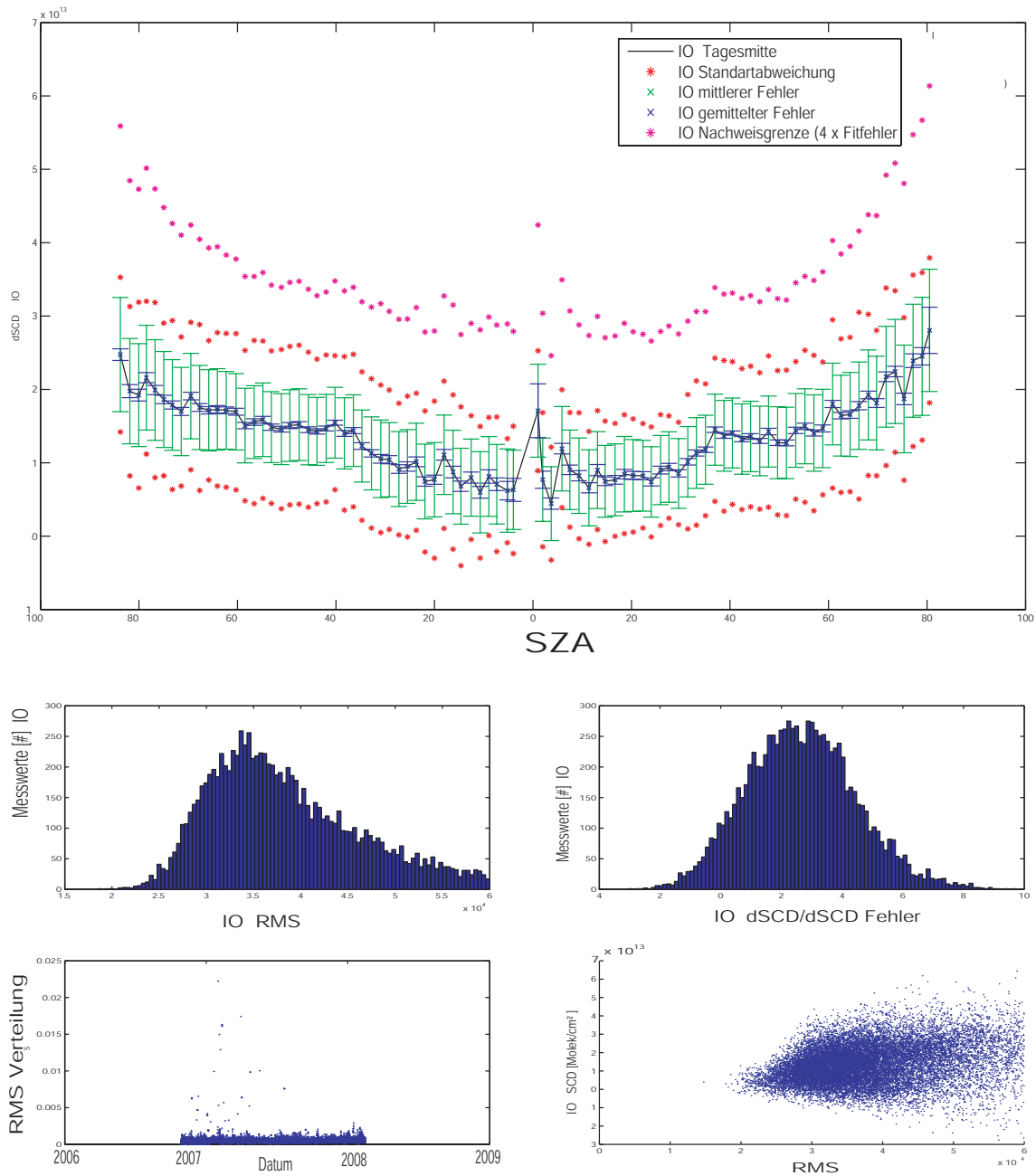
Der durch die HD-MAX-DOAS-Messungen ermittelte Tagesgang (Abb. 8.8) passt qualitativ und quantitativ gut zu den in [Jones et al. (2010)] modellierten IO Tagesgängen von R. Someriva (Abb. 8.9). In dieser Publikation wird der Beitrag von halogenierten organischen Verbindungen zum atmosphärischen Iod diskutiert. Dabei wird die Bildung von IO modelliert und mit den LP-DOAS Messwerten auf der CVAO der University of East Anglia (EUA) aus dem Jahr 2006 [Read et al. (2008)] verglichen. Als Eingabeparameter für dieses Modell dienen Messungen von halogenierten organischen Verbindungen. Jedoch waren die modellierten IO-Mischungsverhältnisse (VMR) von 0.3-0.8 pptv im Vergleich mit den LP-DOAS Messungen der UEA (IO VMR  $\approx$  2 pptv) zu gering. Um eine Übereinstimmung der Modellrechnung mit den IO-Messungen der UEA zu erzielen, wurde dem Modell eine zusätzliche  $I_2$ -Quelle hinzugefügt mit der Schlussfolgerung, dass die organischen IO-Vorläufersubstanzen nicht ausreichen, um die gemessenen von [Mahajan et al. (2008)] auf der CVAO gemessenen IO-Konzentrationen zu erklären und daher eine noch unbekannte zusätzliche  $I_2$ -Quelle gefordert.

Schlussfolgerung aus [Jones et al. (2010)] ist, dass Dihalomethane  $CH_2ICl$ ,  $CH_2I_2$  und  $CH_2IBr$  eine Quelle für atmosphärisches Iod darstellen, welche 3-4 mal größer ist, verglichen mit dem eingehender studierten Iodmethan ( $CH_3I$ ). Die IO-Messungen auf der CVAO können mit dem aktuellen Kenntnisstand der Atmosphärenchemie der unteren Troposphäre nicht erklärt werden. Dies impliziert eine signifikante zusätzliche Quelle von elementarem Iod in dieser Region.

Diese Hypothese wird anschließend noch in Kapitel 9 diskutiert.

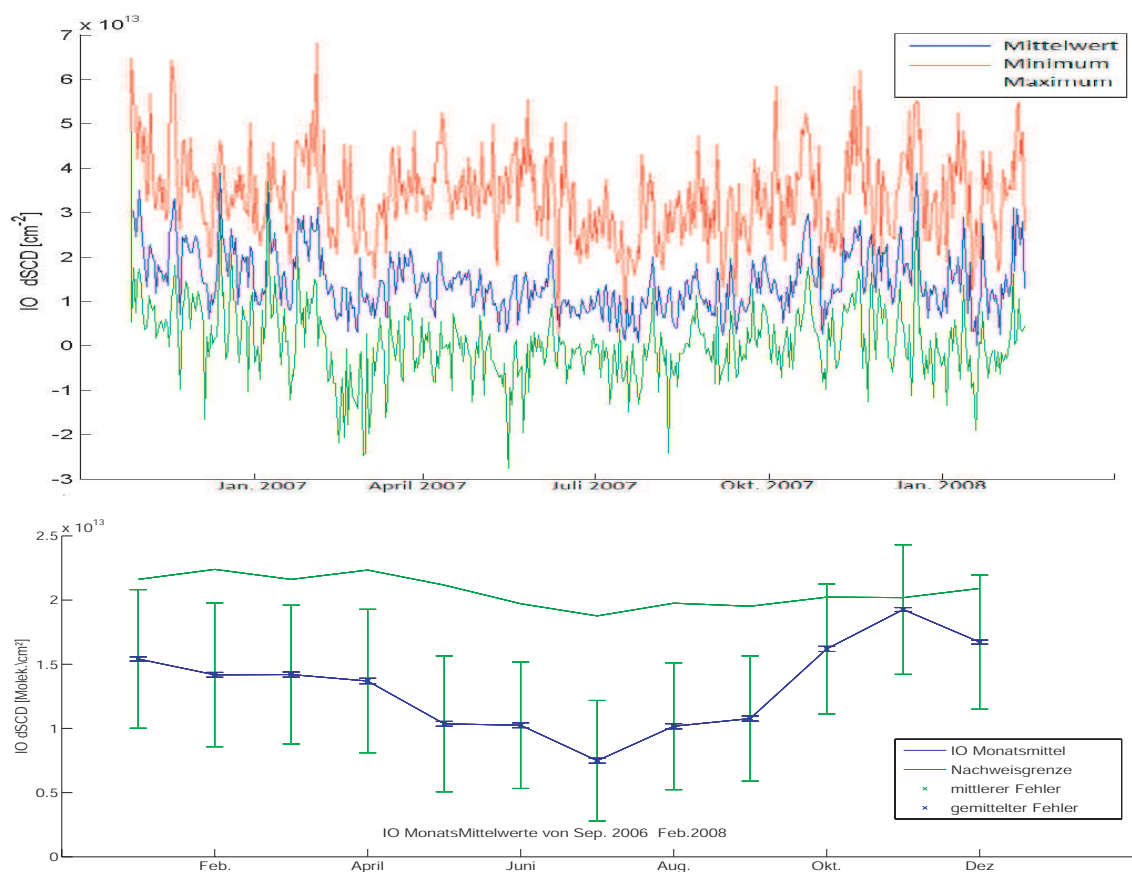
### Monatsmittelwerte IO

Im Gegensatz zu BrO zeigt der I- Jahresgang ein Maximum im Winter (November) mit einer dSCD von  $2 \cdot 10^{13} \text{ Molek./cm}^2$  (ca. 0.8 pptv) und ein Minimum im Sommer mit einer dSCD von  $0.8 \cdot 10^{13} \text{ Molek./cm}^2$  (ca. 0.3 pptv) (Juli). Dies könnte im Zusammenhang stehen mit dem stärkeren Einfluss von Luftmassen afrikanischen Ursprungs, welche in diesem Zeitraum vermehrt auftreten (Abb. 8.10) und große Mengen an Sahara-Staub mit sich führen und im Ozean deponieren.

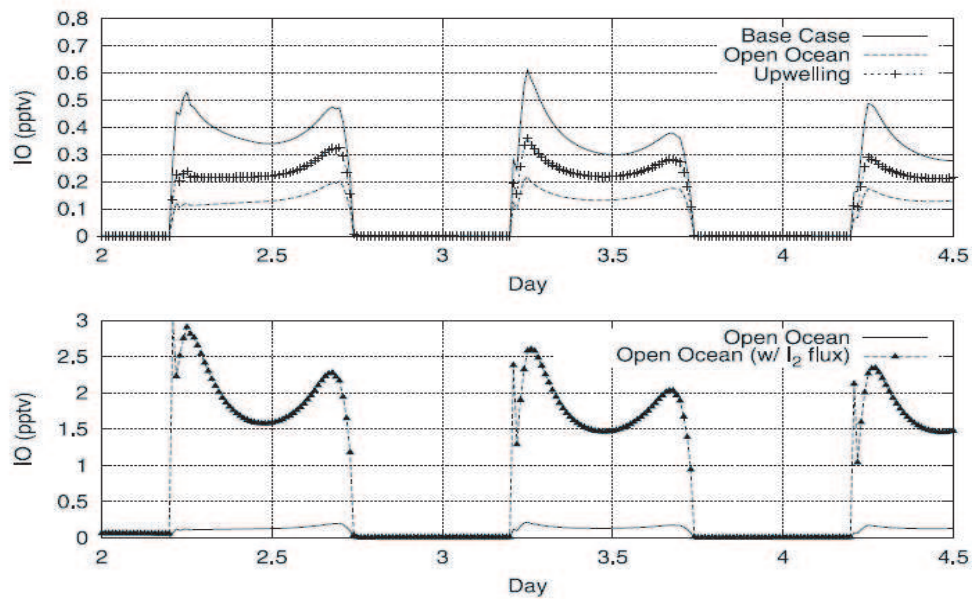


**Abbildung 8.7:** Tagesgang IO aus MAX-DOAS-Messungen von 2006 bis 2008. Oberer Graph: Mittlerer Tagesgang der Bromoxidmessungen aufgetragen gegen den Sonnen-Zenit-Winkel (SZA) wobei ein SZA von  $-90$  dem Sonnenaufgang und ein SZA von  $90$  dem Sonnenuntergang entspricht. Mittlerer Graph links: RMS Verteilung der  $2^{\circ}$ -IO-Messwerte. Mittlerer Graph rechts:  $2^{\circ}$ -IO-Messwert geteilt durch den Fit-Fehler des Messwerts. Unterer Graph links: Zeitliche RMS-Verteilung. Unterer Graph rechts: Korrelation von RMS und IO-Messwert.

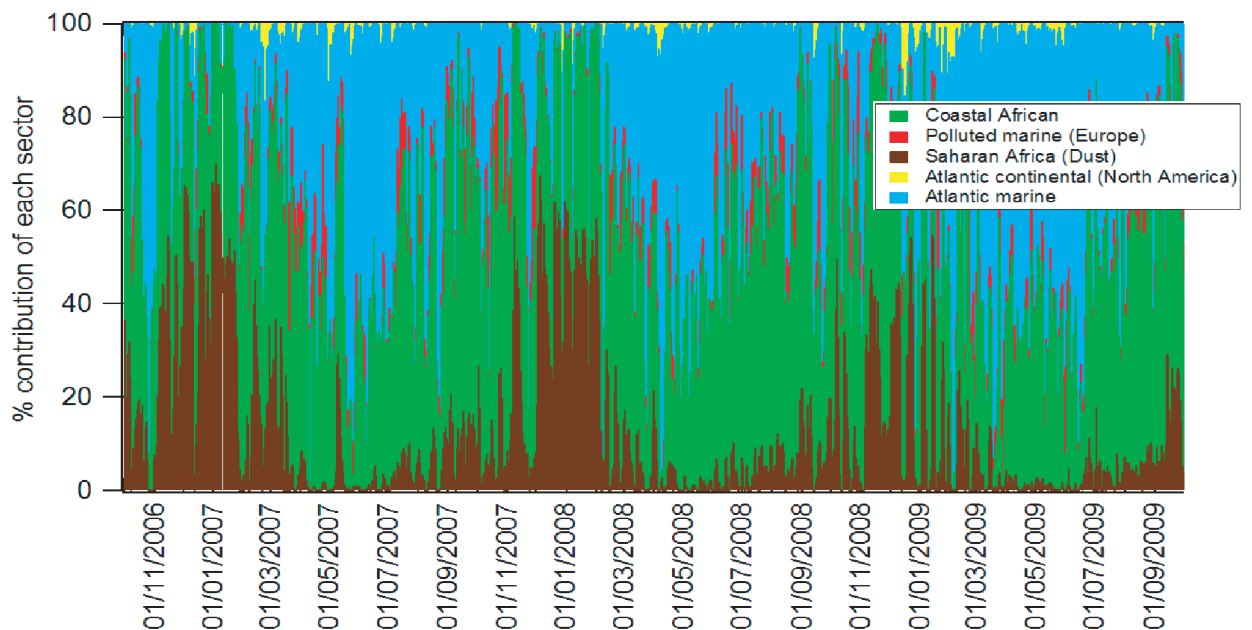




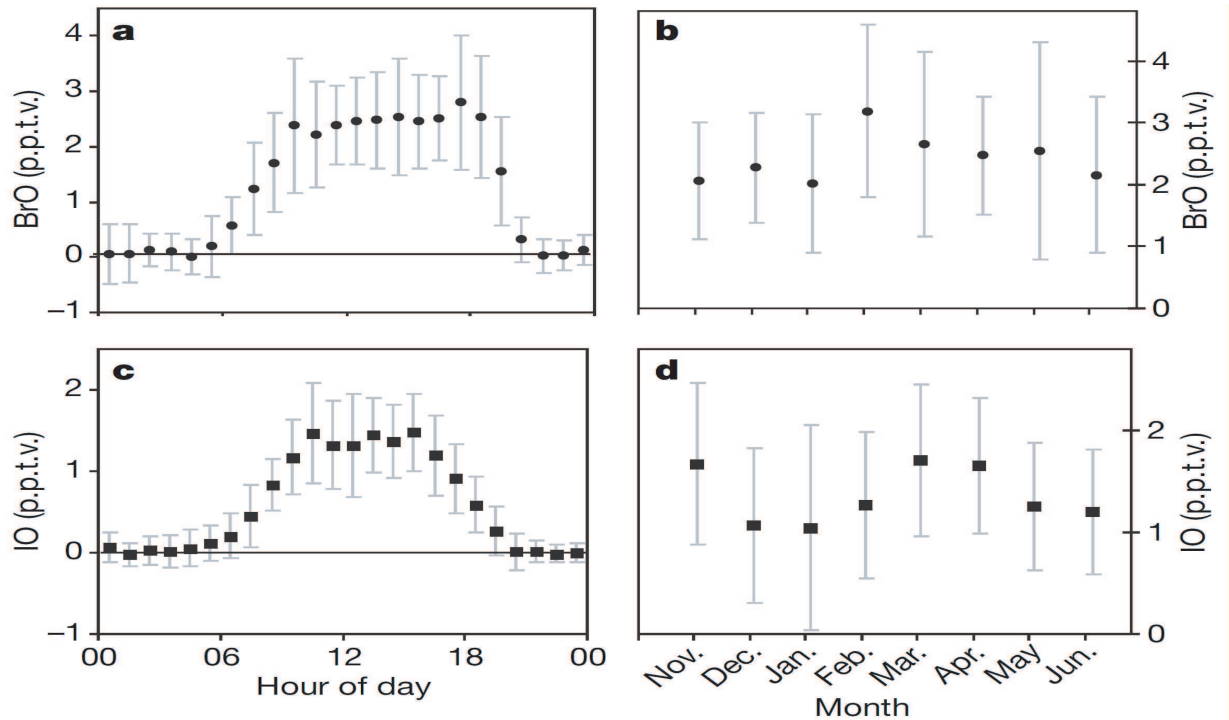
**Abbildung 8.8:** Gemittelte IO-Messwerte aus MAX-DOAS-Messungen von 2006 bis 2008. Oberer Graph: IO-Tagesmittelwerte IO (blau), IO-Tagesmaximalwerte (rot) und IO-Tagesminimalwerte (grün). Unterer Graph: Monatsmittelwerte der IO-Messungen.



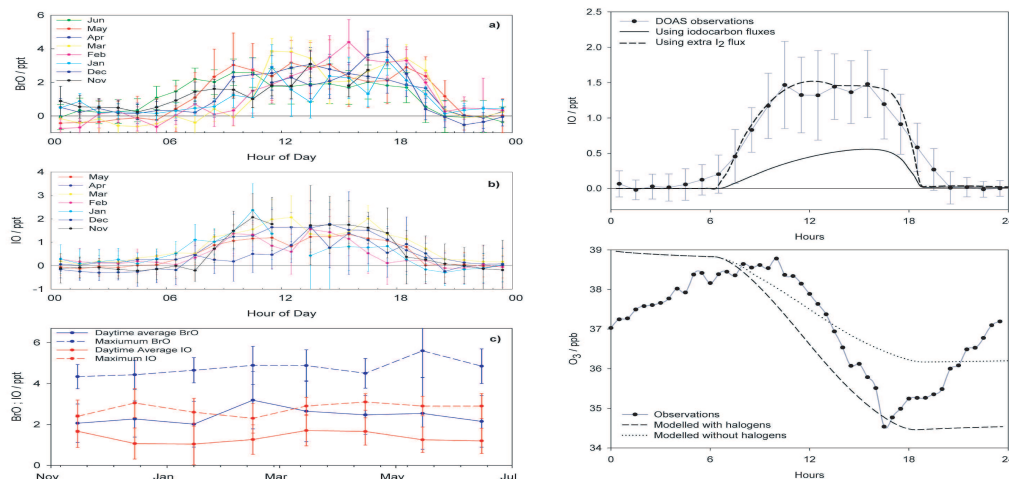
**Abbildung 8.9:** IO-Mischungsverhältnisse modelliert nach: Oben (basecase) von [Vogt et al. 1999] mit gemessenen Halogen-Vorläufer-Flussraten vom freiem Ozean (1525 °N), und aus dem mauritanischen Auftriebsgebiet. Unten: Freier Ozean mit einer angenommenen zusätzlichen I<sub>2</sub> Quelle. Übernommen aus [Jones et al. (2010)]



**Abbildung 8.10:** Luftmassenbestimmung anhand von Aerosolmessungen auf der CVAO (übernommen aus Overviewpaper [Carpenter et al. (2010)]).



**Abbildung 8.11:** Gemittelter Tagesgang und Monatsmittel von IO und BrO aus LP-DOAS Messungen. Gemessen von Anoop Mahajan von der University of East Anglia. Übernommen aus [Read et al. (2008)].



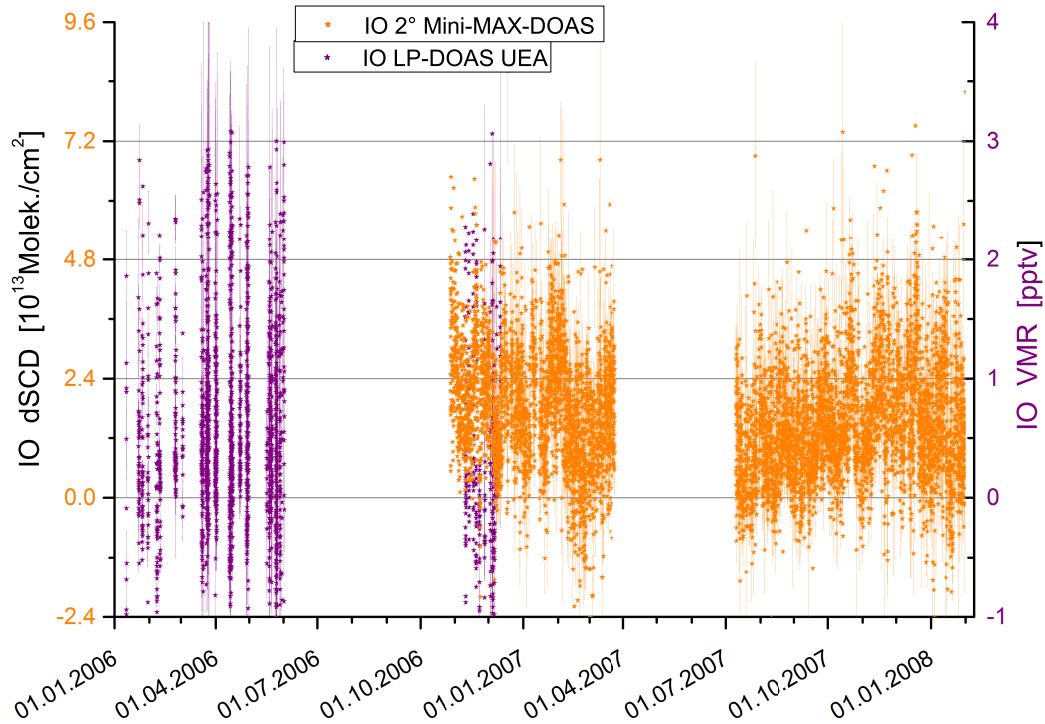
**Abbildung 8.12:** Links: Mittlere Tagesgänge von Bromoxid und Iodoxid der UEA-LP-DOAS-Messungen. Rechts: Modellierte Iodoxid-Tagesgänge mit und ohne zusätzliche  $I_2$ -Quelle, übernommen aus [Mahajan et al. 2010].

### **8.1.2 Vergleich HD-MAX-DOAS IUP Heidelberg mit UEA-LP-DOAS der University of East Anglia (UEA)**

Die Halogenmessungen auf den Kap Verdischen Inseln erhielten erstmals große Aufmerksamkeit, als eine Veröffentlichung von Katie Read [Read et al. (2008)] über unerwartet hohe Halogenwerte berichtete. Die Veröffentlichung enthielt einen Jahresgang von Bromoxid und Iodoxid und die entsprechenden Monatsmittel. Wie in der Übersicht (vgl. Abb. 8.13 und Abb. 8.1) zu erkennen, sind Teile der Messungen zeitgleich zu den Mini-MAX-DOAS-Messungen vorgenommen worden. Daher bietet sich ein Vergleich der HD-MAX-DOAS-Messungen mit UEA-LP-DOAS Messungen an, um Rückschlüsse auf die Aussagekraft der Datensätze zu werfen.

Die Resultate der LP-Messungen stammen vom Datenserver der Universität York „BADC“ und einer Verwendung dieser Daten wurde von verantwortlicher Stelle zugestimmt. Leider befanden sich nur sehr wenige Messdaten auf dem Server. Ob und wie die Daten selektiert wurden, war nicht zu ermitteln. Auch in einer Veröffentlichung [Mahajan et al. (2008)] sind etwas mehr Messwerte hierzu abgebildet. Da für die UEA LP- Messungen im Gegensatz zu den IUP-HD LP-Messungen kein Spektrograph mit automatisch drehbarem Gitter verwendet wurde, existieren keine Messungen von BrO und IO in den gleichen Zeitperioden. Die Datenvergleiche beginnen mit den Iodoxid-Messungen.

### 8.1.3 Datenvergleich Iodoxid UEA-LP mit HD-Mini-MAX-DOAS



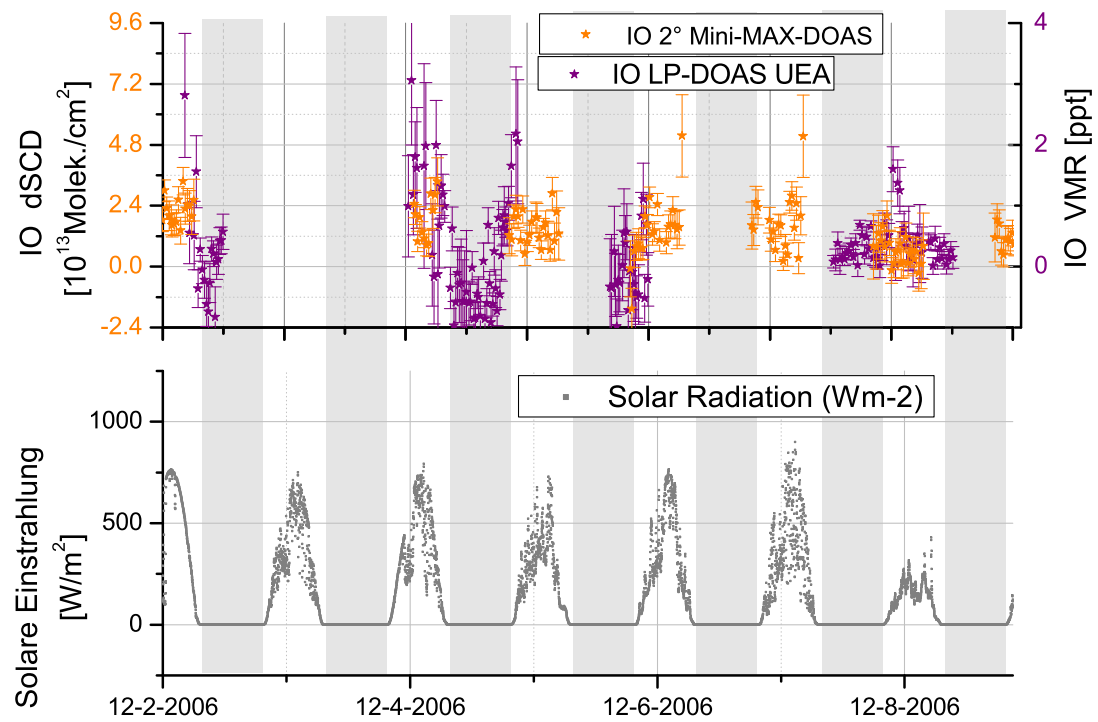
**Abbildung 8.13:** Vergleich der UEA-LP-DOAS-Messungen der UEA-Daten, heruntergeladen von dem BADC Sever Universität York, und der MAX-DOAS-Messungen. Vergleichszeitraum Jan. 2006 - Jan. 2007.

Das Zeitfenster der simultanen Messungen von Iodoxid erstreckte sich vom 2. bis zum 12. Dezember 2006. Anhand der Intensitätsmessungen des Sonnenradiometers (Abb. 8.14) kann man auf den Bewölkungsgrad der entsprechenden Tage schließen. Daraus geht hervor, dass der 2. Dezember ein wolkenfreier Tag war. Die anschließenden Tage bis zum 08.12.2006 waren immer wieder von Bewölkung durchzogen, während der 08.12.2006 sehr bewölkt und wahrscheinlich auch von einem Sahara-Staub-Ereignis (Dustevent) überlagert war. Ein Aerosol-Rekonstruktion (Aerosolretrieval) diesen Tages ergab eine größere Aerosolkonzentration in einigen Kilometern Höhe. Jedoch ist die Sensitivität des Retrievals mit der Mess-Geometrie nicht sehr hoch.

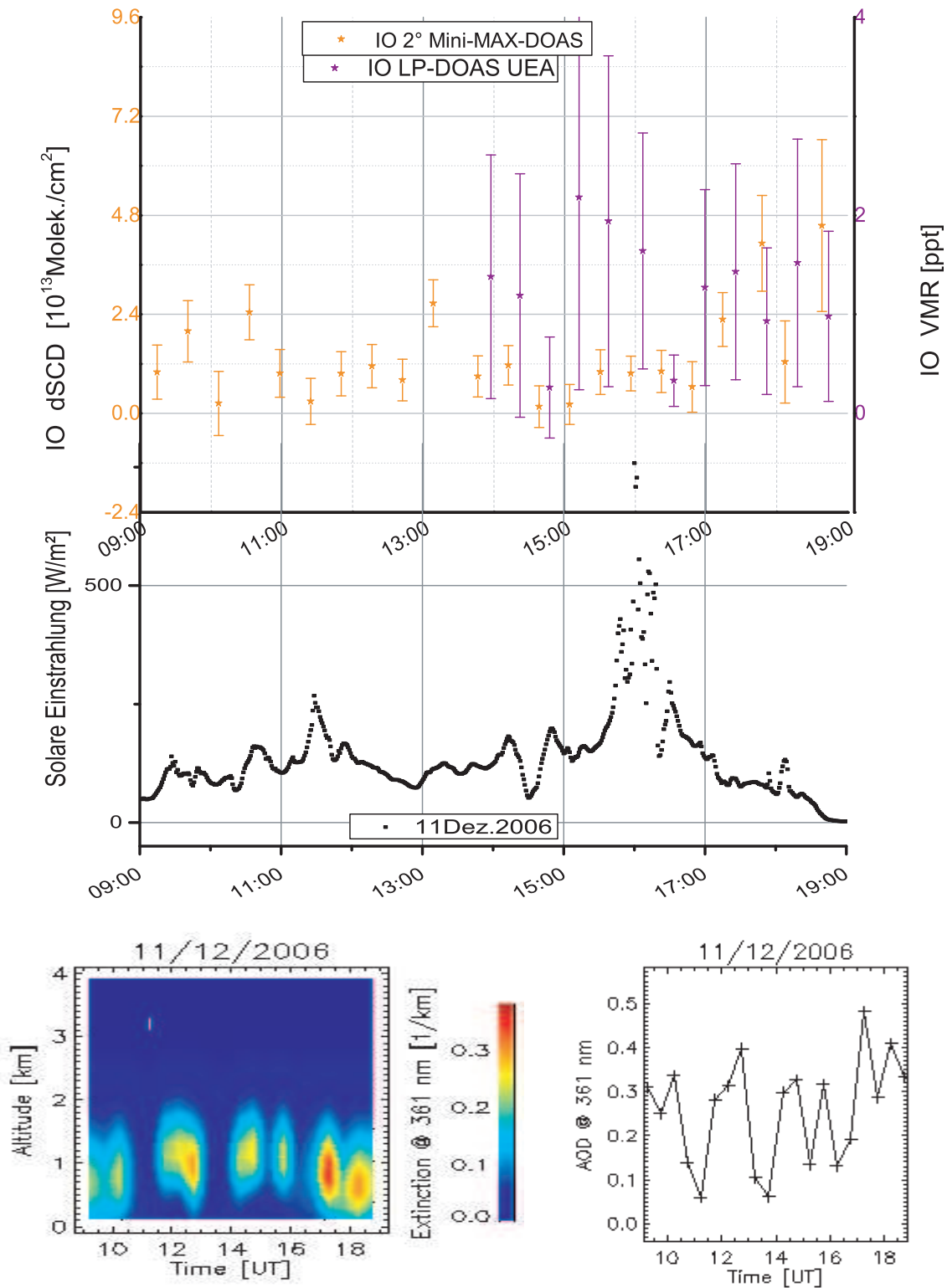
Um die Messwerte besser vergleichen zu können, wurden die Graphen so skaliert, dass jeweils eine Säulendichte von  $2.4 \cdot 10^{13} \frac{\text{Molek.}}{\text{cm}^2}$  bei den MAX-DOAS-Säulendichten dSCD einem Mischungsverhältnis von 1 pptv bei den LP-DOAS-Messungen entspricht. Dies entspricht einem durchschnittlichen Lichtwegunterschied von 10 km in der unteren Troposphäre bei den MAX-DOAS-Messungen (ein durchaus realistischer Wert).

Die MAX-DOAS-Messungen, welche gleichzeitig mit den UEA-LP-DOAS Messungen stattfanden, scheinen jedoch niedriger zu liegen. Sie sind im Rahmen der Mess-

Fehler mit den UEA-LP-DOAS-Messungen vereinbar. Jedoch sind die meisten Messwerte der UEA-LP-DOAS Messdaten unterhalb der Nachweisgrenze. Würde man bei beiden Messungen den vierfachen Fitfehler als Nachweisgrenze betrachten, so wären alle Messwerte unterhalb der Nachweisgrenze. Dass diese Annahme nicht unberechtigt ist, zeigen die negativen IO-Werte von bis zu -0,7 ppt des LP-DOAS in der Nacht vom 4. zum 5. Dezember 2006, denn selbstverständlich dürfte der Messwert nicht negativ werden. Daher ist der Messfehler mindestens so groß wie der Betrag des negativen Messwerts. Weiterhin sind bei den UEA-LP-DOAS-Messungen meist erhöhte IO-Werte bei wechselnder Sonneneinstrahlung zu beobachten (Abb. 8.15). Diese Steigerung der IO-Werte könnte durch eine gesteigerte Produktion von Iodoxid durch die solare Einstrahlung kommen. Es könnte sich hierbei aber auch um Artefakte aus der Messung handeln, welche entstehen, wenn sich die Beleuchtungsverhältnisse während einer Langpfadmessung verändern und so die Korrektur der Hintergrundstrahlung (Background-Korrektur) verfälscht und bei der Korrektur zu viel oder zu wenig Hintergrund vom Messspektrum abzieht. Bei dem für die Messungen verwendeten LP-System erscheint dies durchaus plausibel, da bei diesem System das Sichtfeld des Teleskops (FOV) die Reflektorgroße um ein Vielfaches überstrahlt. Der Vergleich im Jahresgang der Iodoxid-Messungen zwischen UEA-LP-DOAS (Abb. 8.11) und MAX-DOAS (Abb. 8.8) zeigt völlig kontroverse Ergebnisse. Während das UEA-LP-DOAS im Jahresgang das IO-Maximum in den sonnigen, weniger von Staubevents belasteten Sommermonaten (Abb. 8.10) misst, sieht das MAX-DOAS ein Maximum im Dezember in einem Zeitraum mit häufigeren Staubevents. Dass Saharastaub in Verbindung mit Wasser eine mögliche Quelle für Iod-Verbindungen darstellt, zeigt eine Untersuchung von [Batsaikhan (2007)].



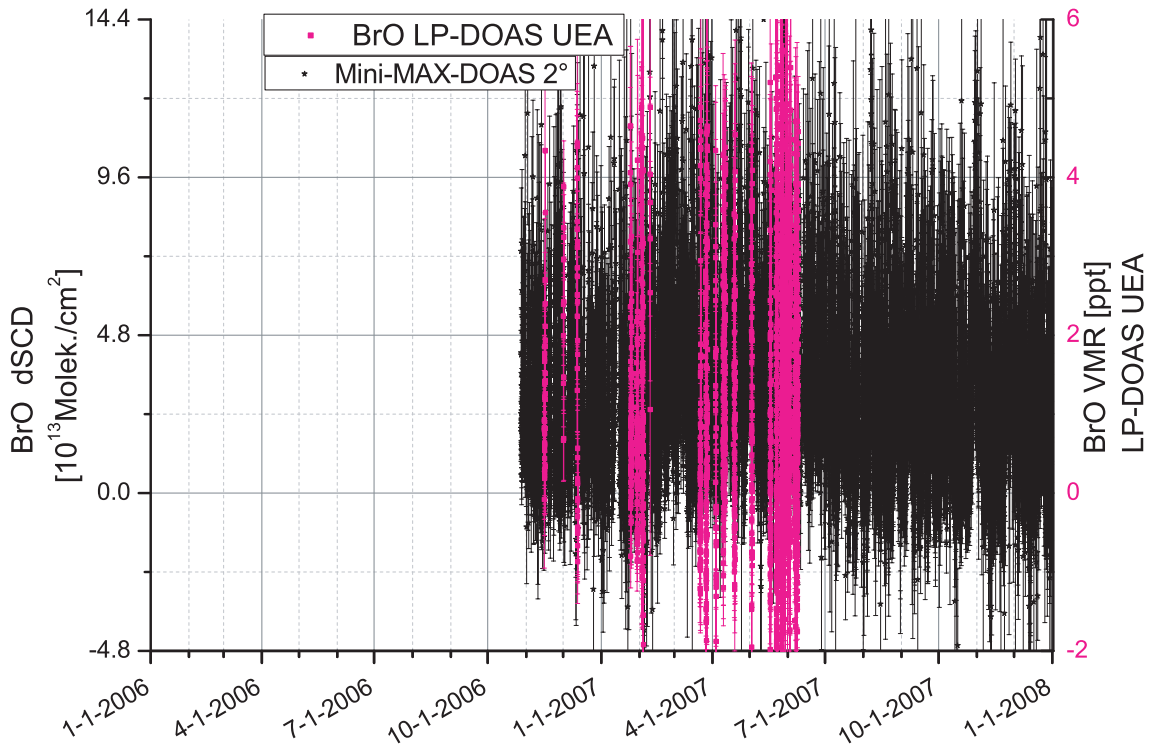
**Abbildung 8.14:** Überlappung der verfügbaren UEA LP-Messungen mit existierenden Mini-MAX-DOAS-Messungen.



**Abbildung 8.15:** 11. Dezember 2006. Ein Tag mit externen Sichtbedingungen und Staubeignis. Man erkennt erhöhte IO-Messwerte des UEA-LP-DOAS gegenüber dem MAX-DOAS speziell bei wechselnder Sonneneinstrahlung. Unteres Bilder: Aerosolkonzentration modelliert mittels SKIATRAN 2 aus den  $O_4$ -Säulen der MAX-DOAS-Messungen



## Datenvergleich Bromoxid UEA-LP mit HD-Mini-MAX-DOAS



**Abbildung 8.16:** Zeitreihe von 2006 bis 2008 der BrO-Messungen auf der CVAO. Dargestellt: UEA-LP-DOAS (pinkfarbene Datenpunkte) und HD-MAX-DOAS (schwarze Datenpunkte).

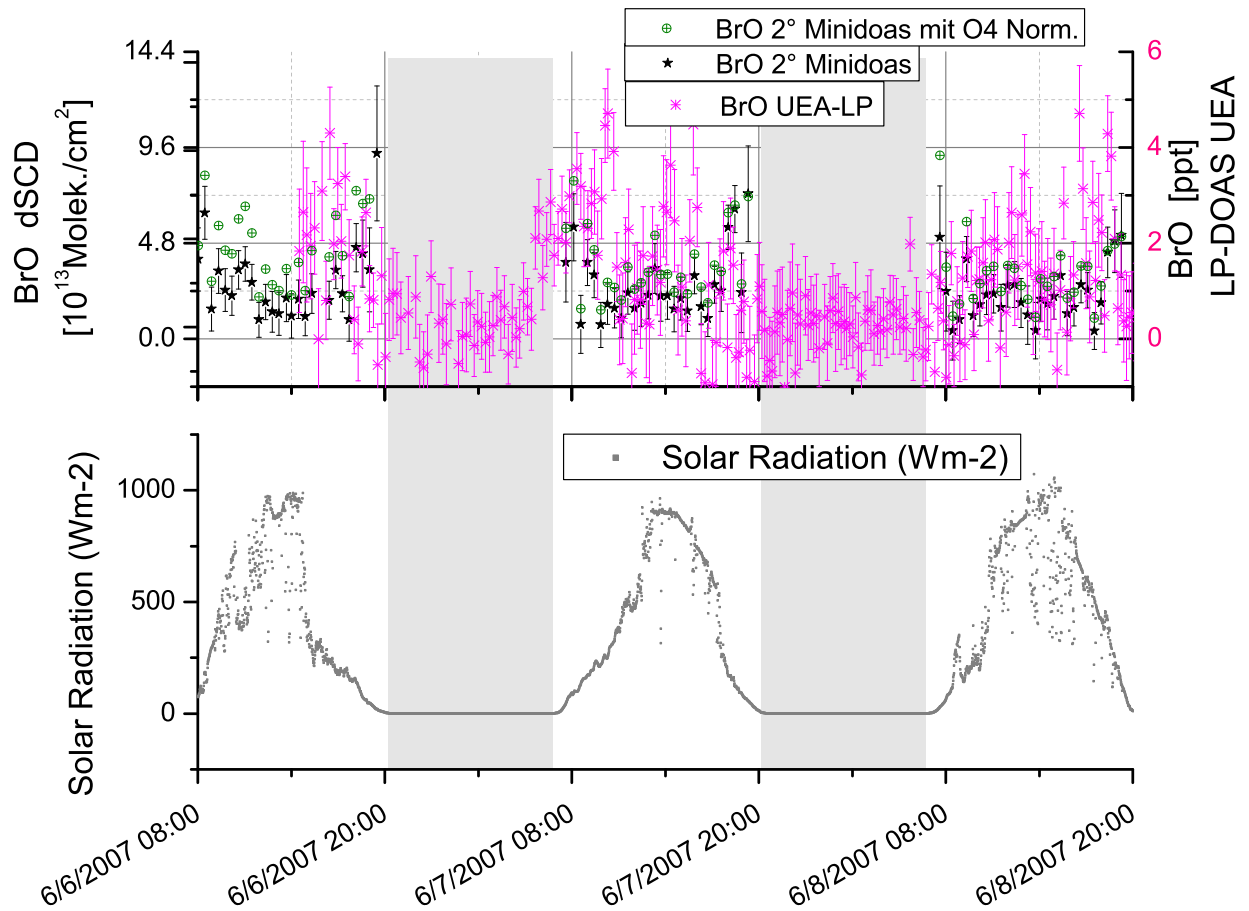
Im Gegensatz zu den IO-Messungen existieren bei den BrO-Messungen mehrere zeitgleiche Messphasen zwischen UEA-LP und HD-MAX-DOAS (Abb. 8.16). Auch hier sind die Messungen im Rahmen der Fehler miteinander vereinbar (Abb. 8.17). In Abb. 8.17 ist die im Abschnitt Datenauswertung erläuterte Lichtwegkorrektur mittels  $O_4$  ( $\frac{dSCD_{Spurengas}}{dSCD_{O_4}}$ ) für die MAX-DOAS-Messungen eingezeichnet. Man erkennt, dass diese Korrektur an dem recht unbewölkten 7. Juni 2007 kaum einen Unterschied hervorruft. An der scheinbar durch Aerosole bedingten Verringerung der solaren Einstrahlung am Abend des 6. Juli und am Morgen des 8. Juli 2007 betragen die Korrekturen jedoch fast die Größe des Messwerts. Man erkennt auch deutlich, dass die meisten Messungen des LP-DOAS Systems (bei einfachem Fitfehler) über der Nachweisgrenze liegen. Jedoch erkennt man auch hier wieder starke Unstetigkeiten bei den wechselnden Lichtbedingungen am Vormittag des 7. Juli 2007 (Abb. 8.17).

Der mittlere BrO-Tagesgang der HD-MAX-DOAS-Messungen (Abb. 8.4) ist nicht mit den BrO-Messungen des UEA-LP-DOAS (Abb. 8.11) vereinbar. Der Tagesgang der UEA-LP-DOAS-Messungen ist trapezförmig. Man sieht einen linearen Anstieg des BrO-Mischungsverhältnisses mit beginnender solarer Einstrahlung bis zu einem Mischungsverhältnis von 3 ppt. Auf diesem Wert verbleibt die BrO-Konzentration konstant bis die solare Einstrahlung am Abend abnimmt und die BrO-Messwerte wieder linear auf Null abfallen.

Das MAX-DOAS hingegen sieht einen U-förmigen Tagesgang. Die BrO-Messwerte starten auf ihrem Tagesmaximalwert von 3 ppt zu Beginn der Messungen um etwa 8 Uhr. Danach sinken die BrO-Werte jedoch recht zügig auf ein Plateau von 1 ppt und steigen erst wieder gegen Abend auf etwa 2 ppt.

Ein Vergleich mit den Monatsmittelwerten des MAX-DOAS und des Langpfad-DOAS zeigt eine Übereinstimmung im Jahresgang mit einem Maximum im Sommer (Juli 2007), jedoch sind die absoluten BrO-Monatsmittelwerte des MAX-DOAS um etwa die Hälfte geringer als die des UEA-LP-DOAS-Systems. Dies entspricht in etwa dem Unterschied im Tagesgang. Die unterschiedlichen Ergebnisse überraschen umso mehr, da die verglichenen Einzelmessungen eine solche signifikante Abweichung nicht zeigen. Eine mögliche Ursache für die Abweichungen könnten Unterschiede bei der Berechnung der Mittelwerte sein. Diese dürften aber bei weitem nicht so signifikant ausfallen. Jedoch überraschen die hohen BrO-Tagesmittelwerte, da diese aus den einsehbaren Einzelmessungen nicht hervorgehen [Mahajan et al. (2008)].

Die MAX-DOAS-Messungen für BrO liegen sehr scharf an der Messgrenze und für viele Einzelmessungen bei Anwendung des vierfachen Fitfehlers als Nachweisgrenze auch oft unterhalb der Nachweisgrenze. Aufgrund der Vielzahl der Messdaten und einer fehlergewichteten Statistik liegen der gemittelte Tagesgang und die Tagesmittelwerte (Abb. 8.4) in der unteren Reihe jedoch innerhalb der Messgrenzen.



**Abbildung 8.17:** Obere Grafik: Zwei Messtage mit zeitgleichen Messungen von UEA-LP-DOAS (pink) und HD-MAX-DOAS (schwarz). Die grünen Datenpunkte sind mit  $O_4$  normierte BrO-Messwerte des HD-MAX-DOAS. Die erforderliche Neuskalierung der  $O_4$  normierten Datenpunkte erfolgte mittels eines Faktors, der bei wolkenfreien Sichtbedingungen und einem angenommenen Lichtweg von 10 km die HD-LP-DOAS-Messwerte (Juni 2010) gut reproduzierte. Diese Methode genügt zwar nicht wirklich wissenschaftlichen Ansprüchen, ermöglichte aber einen schnellen Überblick über den Einfluss des Lichtweges auf die gemessenen Spurenstoff-Säulendichten.

Untere Grafik: Solare Einstrahlung am Messort. Zur Verfügung gestellt von der Universität of York.

## 8.2 Halogen-Intensiv-Kampagne 2010 „HaloCaVe 2010“

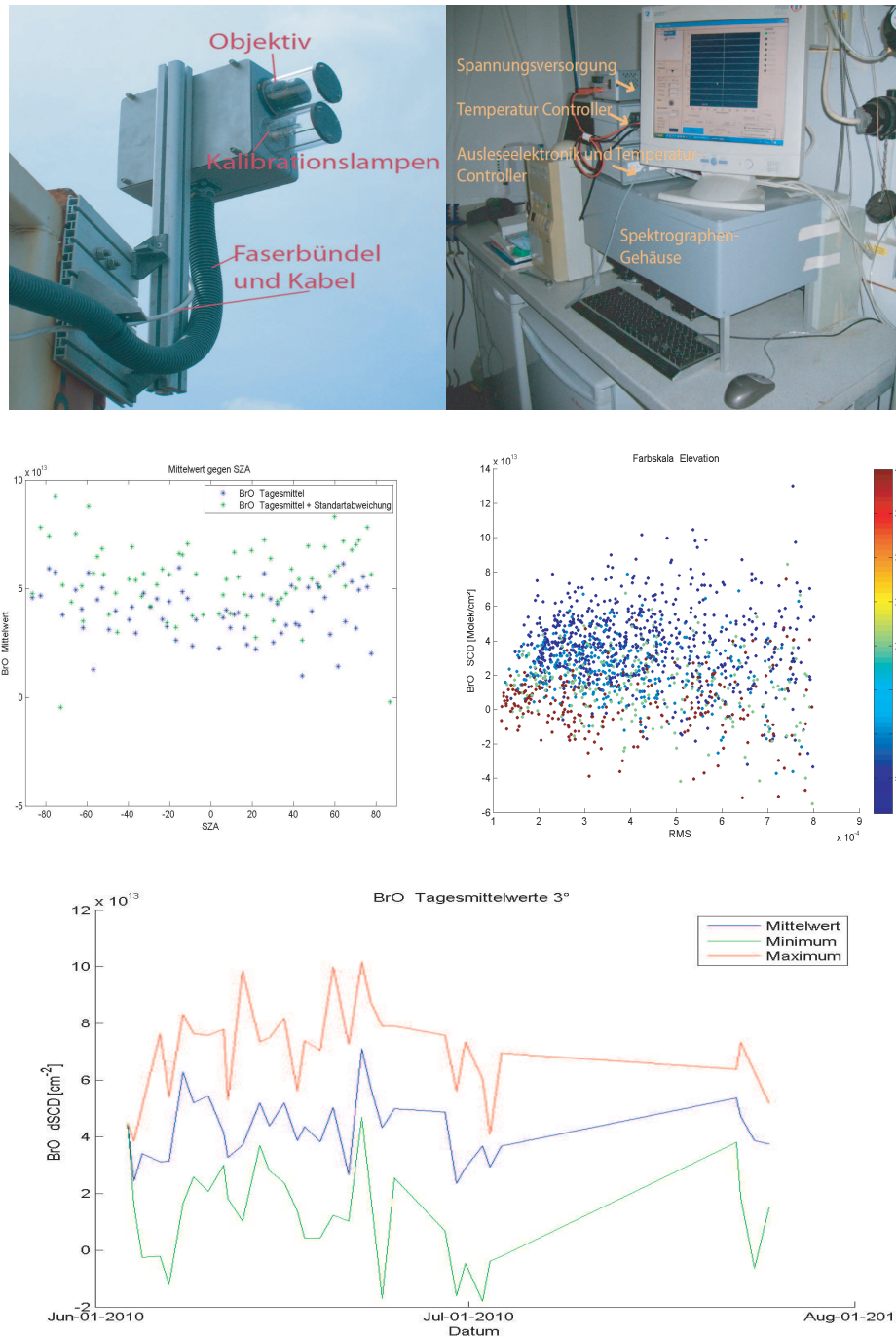
Die Kampagne 2010 war ursprünglich als Lagrange-Experiment gedacht. Man wollte Halogenquellen lokalisieren und eine Verteilung der Halogene nachvollziehen, um die bislang getätigten Messungen in unterschiedlichen Regionen miteinander in Verbindung zu bringen. Hierzu wollte man halogenierte Kohlenwasserstoffe und RHS zeitgleich an der Küste des mauretanischen Festlandes, auf dem Cape Verde Observatory und im dazwischenliegenden Ozean messen. Die RHS-Messungen sollten mit drei MAX-DOAS-Instrumenten vollzogen werden, dem CVAO-Stationsinstrument, einem mobilen Instrument für die Küstenmessungen und einem Schiffsinstrument an Bord der FS Poseidon. Zusätzlich sollten die Unsicherheiten, welche bei der Spurengas-Profilinversion der MAX-DOAS-Messungen gegeben sind, durch Messungen mit einem Lang-Pfad-DOAS System und einer mobilen IO-Cavity beseitigt werden. Außerdem sollte mit dem LP-DOAS-System die Obergrenze für die RHS-Verbindungen ClO und OCIO bestimmt werden.

Leider mussten die Messungen auf dem mauretanischen Festland wegen der gefährlichen politischen Lage abgesagt werden. Es blieben nur noch die Messungen auf der CVAO und auf dem Ozean. Aufgrund der hohen Frachtkosten, welche nicht aus den Projektmitteln finanziert werden konnten, wurde entschieden, das LP-DOAS-System und die Cavity mit der FS Poseidon während der Kampagne „P399“ auf den Kap Verden abzusetzen. Dies brachte natürlich den Nachteil mit sich, dass die Instrumente nicht zeitgleich messen konnten und von dem ursprünglichen Vorhaben das Lagrange Experiments durchzuführen blieb nur wenig übrig.

Wie man der Zeittafel am Anfang des Kapitels entnehmen kann (Abb. 8.1), haben die verschiedenen DOAS-Systeme teilweise zeitgleich gemessen. In diesem Abschnitt werden nun die Resultate dieser Messungen aufgeführt und mit weiteren Messungen der SOPRAN-Partnergruppen, welche zeitgleich während der „DRIVE“ Kampagne erhoben wurden, in Verbindung gebracht.

### 8.2.1 HD-Multi-MAX-DOAS

Die Ergebnisse der Multi-MAX-DOAS-Messungen während der Intensiv-Kampagne HaloCaVe sind anschließend als Übersichtsplot (Abb. 8.18) angegeben. Vergleiche der HD-Multi-MAX-DOAS-Messungen mit den HD-LP-DOAS-Messungen sind im Unterkapitel LP-DOAS-Messungen enthalten.



**Abbildung 8.18:** Oberes Bild: HD-Multi-MAX-DOAS-Instrument.  
Mitte rechts: Gemittelter BrO-Tagesgang ( $2^\circ$ ) dSCD der HD-MAX-DOAS während der HaloCaVe-Kampagne von Juni bis November 2010.  
Mitte links: BrO-dSCD-Messwerte der  $2^\circ$ -Elevation gegen das RMS des Residuums.  
Unten: BrO-Tages-Maximum (rot), BrO-Tages-Mittelwert (blau) und BrO-Tages-Minimum (grün) der  $2^\circ$ -Elevation während der HaloCaVe-Intensivkampagne.

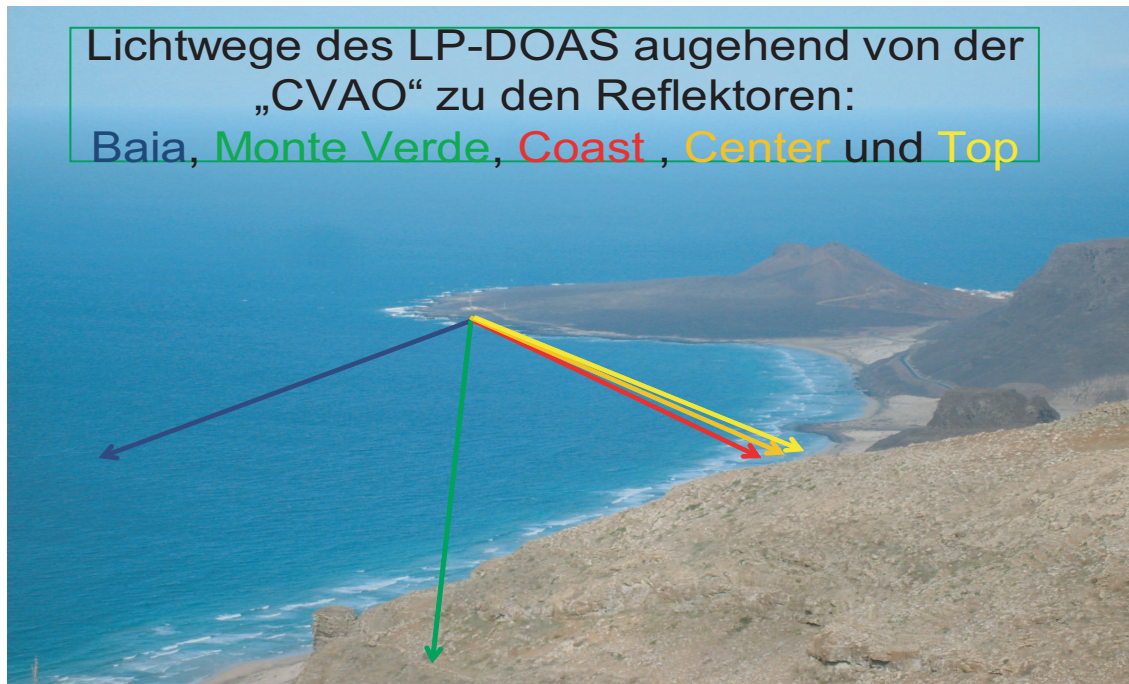
### 8.2.2 LP-DOAS



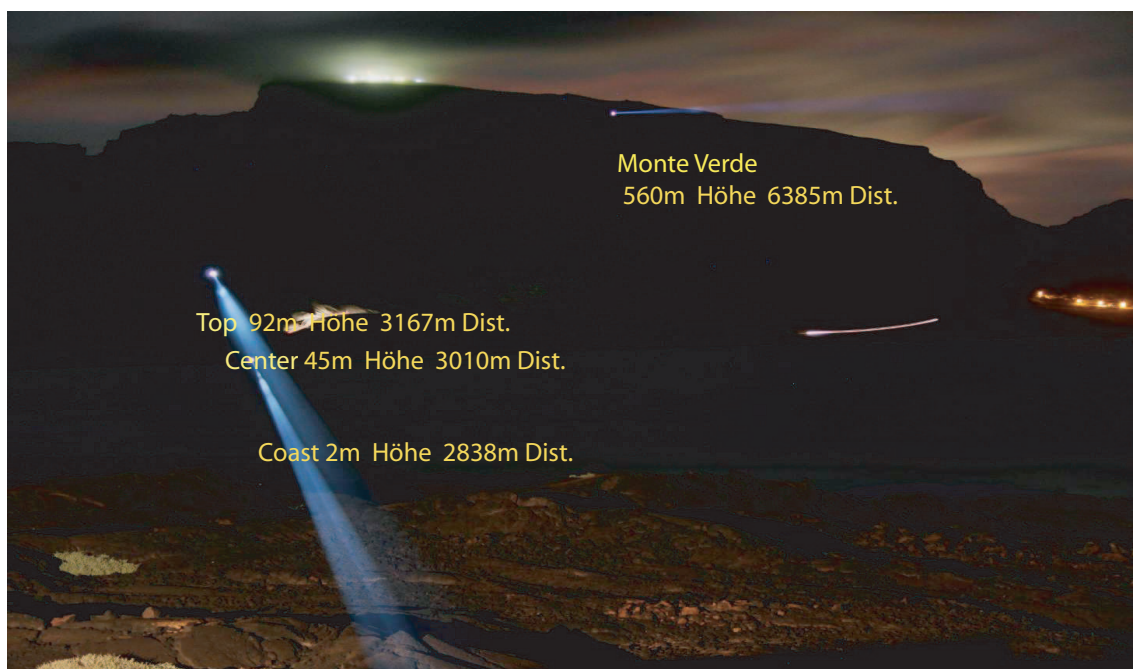
**Abbildung 8.19:** HD-Langpfad-Teleskope bei Nacht vor dem Messcontainer der University of York. Links oben am Container erkennt man das Multi-MAX-DOAS-Instrument.

Ab dem 07. Juni 2010 begannen die HD-Langpfad-DOAS-Messungen von der CVAO auf die Reflektoren Coast (2 m Höhe), Center (50 m Höhe) und Top (100 m Höhe), welche in 2,5 km Entfernung in gleicher horizontaler Blickrichtung aufgestellt waren. Ab dem 11. Juni wurde zusätzlich auf den Reflektor Monte Verde (650 m Höhe) gemessen, welcher in 6 km Entfernung auf dem Berg Monte Verde aufgestellt wurde. Es zeigte sich jedoch, dass der Reflektor Monte Verde sehr oft von Wolken eingehüllt war und hierdurch nur selten Messungen möglich waren. Daraufhin wurde der Reflektor Monte Verde am 15. Juni umgestellt und 50 Höhenmeter in Richtung Tal versetzt. Am 18. Juni 2010 wurde der Reflektor Baia (20 m Höhe) hinzugefügt. Dieser Lichtweg betrug 8 km und erstreckte sich über die gesamte Bucht identisch zum Lichtweg welcher von [Read et al. (2008)] verwendet wurde. Die geographische Lage der Lichtwege kann dem Lageplan in Abb. 8.3 entnommen werden.





Reflektor-Positionen HD-LP-DOAS



**Abbildung 8.20:** Obere Abbildung: Alle 5 Lichtwege des LP-DOAS betrachtet vom Gipfel des Monte Verde. Die drei Lichtwege (rot 2 m, orange 45 m und gelb 92 m messen auf unterschiedliche Höhen) bei einer fast identischen Wegstrecke über der Bucht. Der grüne Lichtweg (560 m) bestrahlt einen Reflektor auf dem Monte Verde und verläuft einen Großteil des Weges über Land, jedoch weht der Wind immer sehr stark aus Richtung Ozean, so dass die Beeinflussung durch das Land nicht sonderlich groß sein sollte. Der blaue Lichtweg verläuft auf einer Höhe von 20 m über die gesamte Bucht auf einen Reflektor, der an einem Wohnhaus in der Siedlung Baia angebracht ist. Untere Abbildung: HD-Langpfad-Teleskope bei Nacht. Durch sehr lange Belichtungszeiten konnten alle drei Messstrecken bei Nacht aufgenommen werden.

## Messroutine und Einstellungen

Das HD-Langpfad-System verfügt über ein Teleskop, welches horizontal und vertikal mit einer Auflösung von 2 Bogensekunden justiert werden kann. Dies ermöglicht die Verwendung mehrerer Reflektoren. Da der verwendete Spektrograph ein drehbares Gitter besitzt, kann zusätzlich ein großer Spektralbereich von 250 nm bis 700 nm mit einer Auflösung von 0,5 nm verwendet werden.

Als Mess-Software wurde das Programm COS verwendet, welches über ein Skript von [Pöhler et al. (2010)] den Detektor (Andor Kamera) auslas und das Teleskop justierte sowie die benötigten Abblend-Mechanismus (Shutter) und Filter steuerte. Eine Messsequenz mit drei Reflektoren (Coast, Center, Top), 3 Wellenlängenbereichen und jeweils 50 Spektren benötigte durchschnittlich 15 min (aus Beispiel 6. Juli 2010 20-21 Uhr). Dabei entfallen ca. 3 min auf das Anfahren und Justieren aller Reflektoren und jeweils 1 min Messzeit für jeden zu messenden Wellenlängenbereich (UV-Bereich benötigt etwas länger).

Eine Messsequenz bestand aus folgenden Schritten:

1. Anfahren des Reflektors
2. Justieren des Lichtstrahls
3. Verfahren des Gittes auf den 1. Wellenlängenbereich
4. Verfahren des Filters
5. Messung bei eingestelltem Wellenlängenbereich,  
Hintergrund, Referenz, Messung, Referenz, Messung
6. Verfahren des Gittes auf den nächsten Wellenlängenbereich
7. Verfahren des Filters
8. Messung bei eingestelltem Wellenlängenbereich,  
Hintergrund, Referenz, Messung, Referenz, Messung...
1. Verfahren des Teleskops auf den nächsten Reflektor
2. Justieren des Lichtstrahls

Dies wird als Schleife durchgeführt.

Die gemessenen Wellenlängenbereiche und die damit verbundenen Spurenstoffe können Tabelle 8.1 entnommen werden. Die Auswertung der Messdaten wurde mit einem

Messbereich- Acton [nm]	Gitter- Nummer	Filter	Gefittete Spurengase
280-360	3	UG5	BrO, $O_3$ , $NO_2$ , O4, HCHO, $HONO$ , $SO_2$ , ClO, OCIO
400-480	3	-	IO, $NO_2$ , CHOCHO, OCIO
510-590	3	OG500	$I_2$ , OIO, $NO_2$
610-690	3	RG610	$NO_3$

**Tabelle 8.1:** Messbereiche und Einstellungen des LP-DOAS.



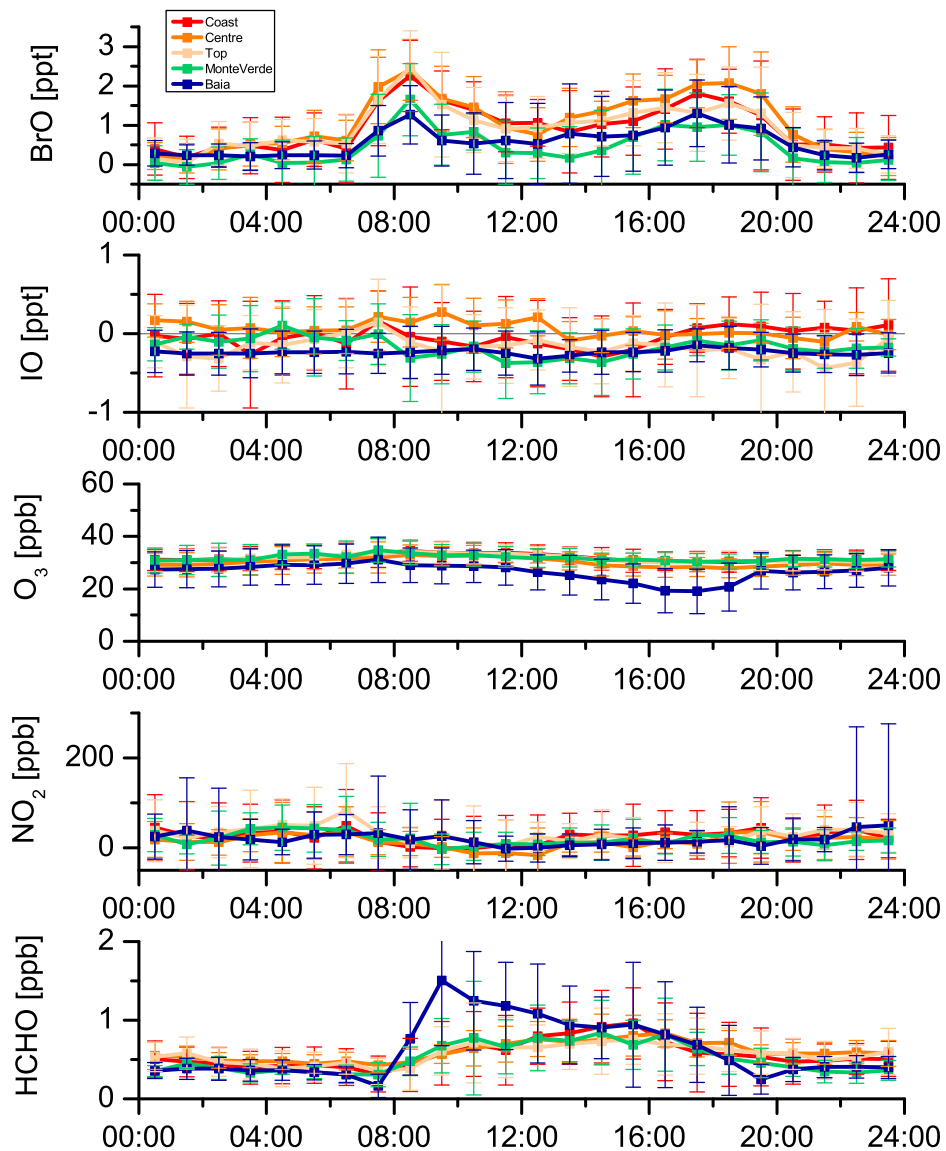
Name Auswertung	Faltuns- kern [nm]	Auswerte- Bereich	Gefittete Spurengase
BrO	334,14	316 nm - 346 nm	Ring, BrO, $NO_2$ , $H_2O$ Pol. 3. Ord.
IO	334,14	423 nm - 442 nm	IO, $NO_2$ 294K, $O_3$ 223K, O4, HCHO Pol.3. Ord.

**Tabelle 8.2:** Wirkungsquerschnitte LP-DOAS.

Spurengas Name	Literatur Wirkungsquerschnitt	Referenz
BrO	BrO Fleischmann 298K nmair2004	[Fleischmann et al. (2004)]
HCHO	HCHO MellerMortgar 298k	[Meller and Moortgat (2000)]
O4	O4 Greenblatt1990-UVcor	[Greenblatt et al. (1990)]
$O_3$	O3 SerdyuchenkoGorshelevJuly2012 293K	[Chehade et al. (2012)]
$NO_2$	$NO_2$ [Burrows 293k	Burrows 1998 et al.]
IO	Spietz 298k	Spietz et al. (2005)

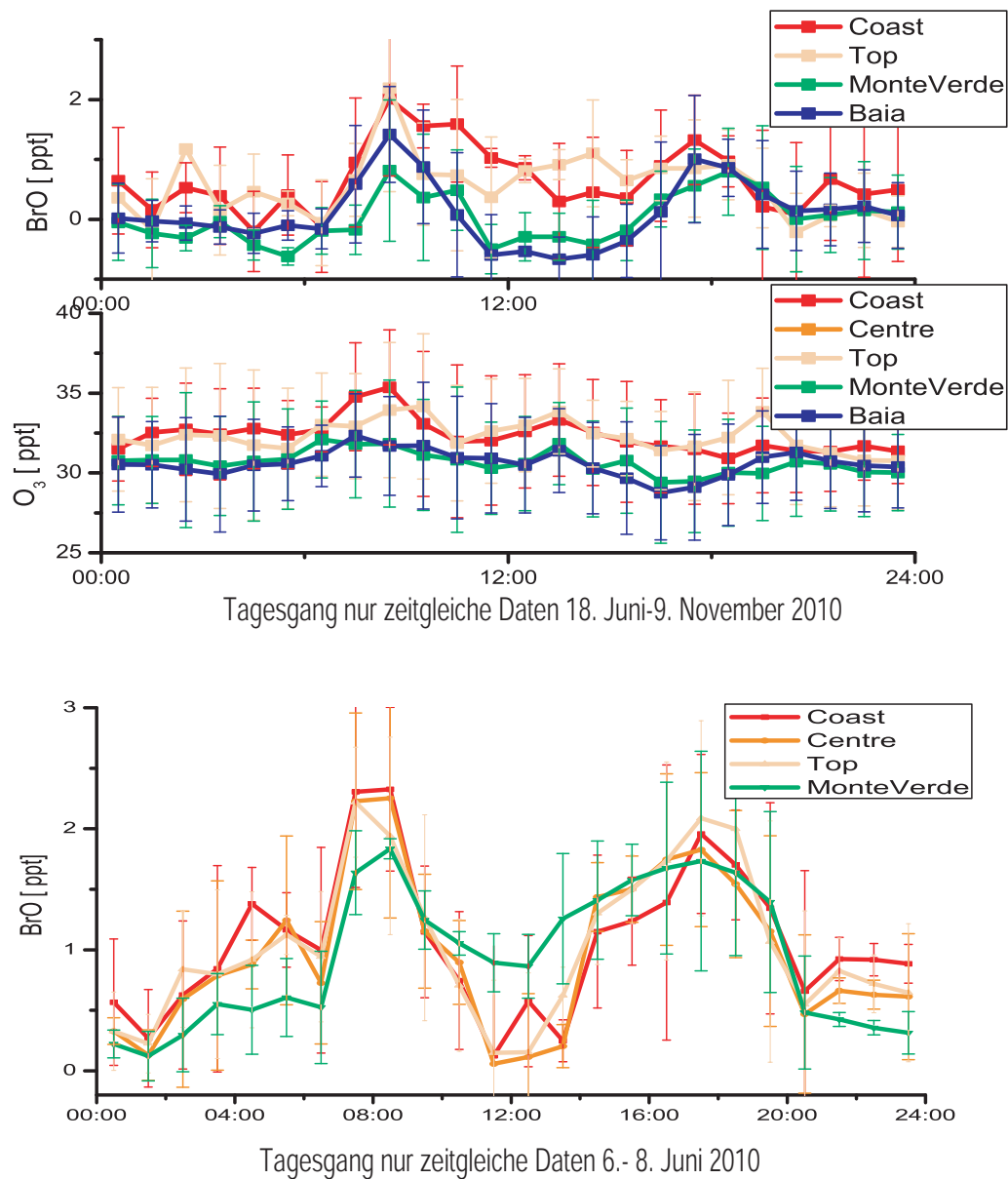
**Tabelle 8.3:** Zugewiesene Literaturwirkungsquerschnitte LP-DOAS Juni-November 2010.

J-Skript von Denis Pöhler in DOASIS vorgenommen. Bis auf die messtechnisch bedingten Abweichungen wurden hierbei die gleichen Einstellungen und Literaturwirkungsquerschnitte benutzt wie bei den bereits beschriebenen MAX-DOAS Auswertungen. Die Einstellungen können Tabelle 8.1 entnommen werden. Die Tageslänge beträgt etwa gleichbleibende 12 Stunden und verschiebt sich im Laufe eines halben Jahres um eine Stunde. Die frühesten Sonnenaufgänge sind im Juni (1. Juli 2010 Sonnenaufgang Praja war 6:08 Uhr, Sonnenuntergang 19:07 Uhr) und die spätesten im Dezember (1. Dezember 2010 Sonnenaufgang 6:40 Uhr, Sonnenuntergang 18:02 Uhr).



**Abbildung 8.21:** Gemittelte Tagesgänge, mit statistischer Standardabweichung, aller Uni HD LP-DOAS Messungen auf die in unterschiedlichen Höhen aufgebauten Reflektoren (Coast 10 m, Center 45 m, Top 72 m und Monte Verde 560 m und Baia 20 m über Bucht) von 7.6.2010 bis 13.11.2010.

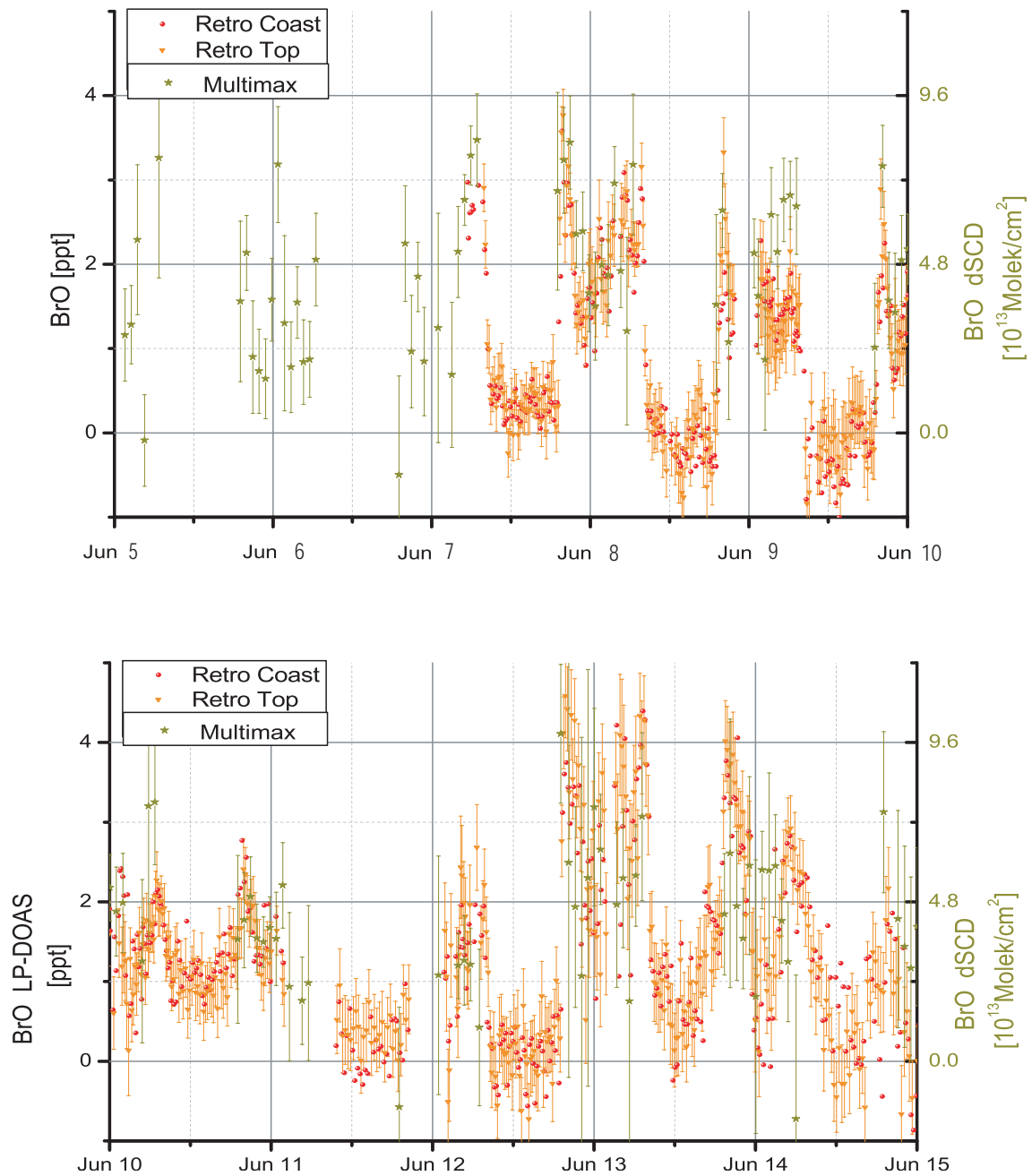
Zu berücksichtigen ist, dass nicht immer auf alle Reflektoren zeitgleich gemessen werden konnte und daher Unterschiede aufgrund von meteorologischen Bedingungen entstehen können.



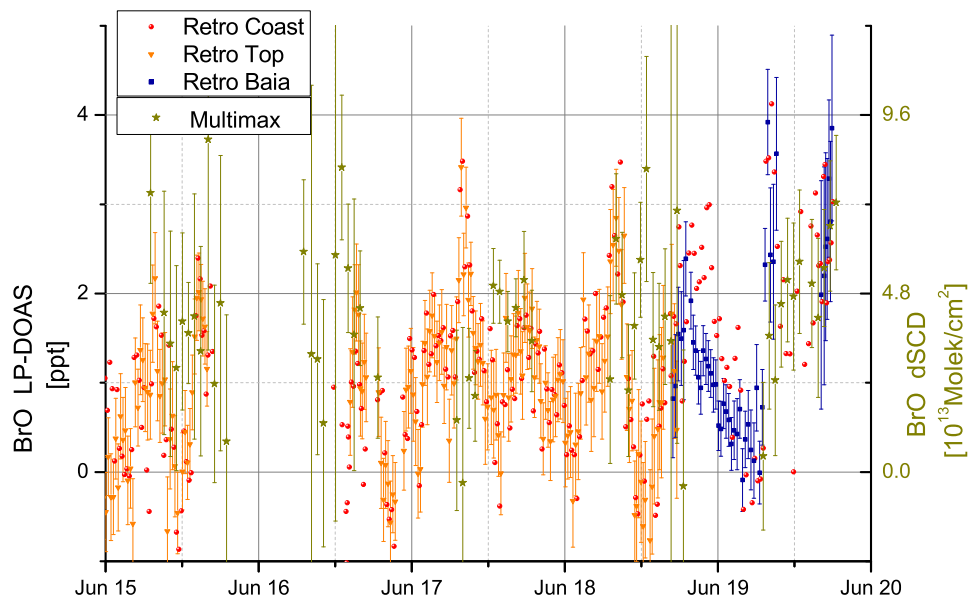
**Abbildung 8.22:** Gemittelte Tagesgänge, mit statistischer Standardabweichung, nur von zeitgleich durchgeführten Bromoxid- und Ozon-Messungen auf die in unterschiedlichen Höhen aufgebauten Reflektoren (Coast 10 m, Top 72 m und Monte Verde 560 m und Baia 20 m über Bucht).

Obere Graphen: 18.06.2010 - 09.11.2010.

Untere Graphen: 06.06.2010 - 18.06.2010.



**Abbildung 8.23:** Vergleich der BrO-LP-DOAS- mit den HD-Multi-MAX-DOAS-Messergebnissen im Zeitintervall 05.06.-15.06.2010. Das LP-DOAS verwendete die in unterschiedlichen Höhen angebrachten Reflektoren (Coast 10 m und Top 72 m). Das Multi-MAX-DOAS zeigte die dSCD der 5°-Elevation zur aktuellen 90°-Referenz.



**Abbildung 8.24:** Vergleich der BrO-HD-LP-DOAS mit dem HD-Multi-MAX-DOAS Messergebnissen im Zeitintervall vom 15.06.-20.06.2010. Das LP-DOAS verwendete die in unterschiedlichen Höhen angebrachten Reflektoren (Coast 10 m, Top 72 m und Baia 20 m über Bucht). Das Multi-MAX-DOAS zeigt die dSCD der 5°-Elevation zur aktuellen 90°-Referenz.



**Abbildung 8.25:** Lichtstrahl des HD-LP-DOAS auf den Reflektor Baia am anderen Ende der Bucht.

### 8.3 Schiffsmessungen



**Abbildung 8.26:** DOAS Instrument verwendet auf Poseidon Kampagne P399. Abgebildet von rechts nach links: Teleskopeinheit des Instrumentes, FS Poseidon und Spektrometer inkl. Elektronik sowie Rechner zur Steuerung des Messablaufes. Das Bild wurde von Katja Grossmann aufgenommen, welche auch die MAX-DOAS Messungen auf der Poseidon 2010 durchführte [Großmann et al. (2011)].

Im folgenden Abschnitt werden die Messungen der Schiffskampagne vorgestellt. Die Kampagnen „Poseidon 2007“ und „Atalante 2008“ wurden mit dem „Schwampel Instrument“ durchgeführt. Die „Schwampel“ besitzt eine rein mechanische passive Schiffs-Neigungs-Kompensation, die erheblich ungenauer ist als die elektronische, welche bei der P399 Kampagne Poseidon 2010 verwendet wurde (siehe Kapitel Instrumentelles). Auch leitet die „Schwampel“ viel weniger Licht in den Spektrographen und benutzt einen Detektor älterer Bauweise mit weniger vertikalen Pixeln und etwas schlechterer Quanteneffizienz. Daher sind die Messungen, von P348 und „Atalante 2008“, welche mit dem „Schwampel Instrument“ durchgeführt wurden, qualitativ sehr viel schlechter. Aus diesem Grund konzentriert sich die Präsentation und Diskussion der Messwerte auf die Poseidon 2010.

Iodoxid (IO) blieb bei den Fahrten „Poseidon 2007“ (P348) und „Atalante 2008“ immer recht konstant zwischen  $dSCD \ 1 - 3 \cdot 10^{13} \frac{Molek.}{cm^2}$  [Martin (2007), Martin (2009)]. Bei allen drei Fahrten konnten im Auftriebsgebiet vor der mauretanischen Küste lokal begrenzte Bromoxid- Emissionen (hotspots) mit differenziellen, schrägen Säulendichten von  $dSCD - BrO = 2,4 \cdot 10^{14} \frac{Molek.}{cm^2}$  gemessen werden. Diese dSCD-Werte entsprechen einem Mischungsverhältnis von 10 pptv, wenn man einen Lichtweg von 10 km zugrunde legt.

Die größten Unsicherheiten bei den hier aufgeführten MAX-DOAS-Messungen liegen in der Profilinversion. Aufgrund der häufig wechselnden Sichtbedingungen und da keine zuverlässigen Aerosolprofile aus den Messungen erstellt werden konnten, werden die Ergebnisse der MAX-DOAS-Messungen von „Poseidon 2007 (P348)“ und „Atalante 2008“ nur als differenzielle Säulendichten dSCD angegeben lediglich für die Messungen von „Poseidon 2010 (P399)“ wurde eine Profilinversion durch-

geführt. Vergleiche zwischen den CVAO HD-MAX-DOAS-Messungen mit den HD-LP-DOAS-Messungen zeigen, dass eine Annahme von 10 km als Lichtweg die Säulen recht gut in Mischungsverhältnisse konvertiert (Mischungsverhältnis in ppt bei 10 km Lichtweg =  $\frac{dSCD}{dSCD_{2,49 \cdot 10^{-13}}}$  (vgl. Gl. 4.9)).

### 8.3.1 Messdaten der Poseidon 2007 P348

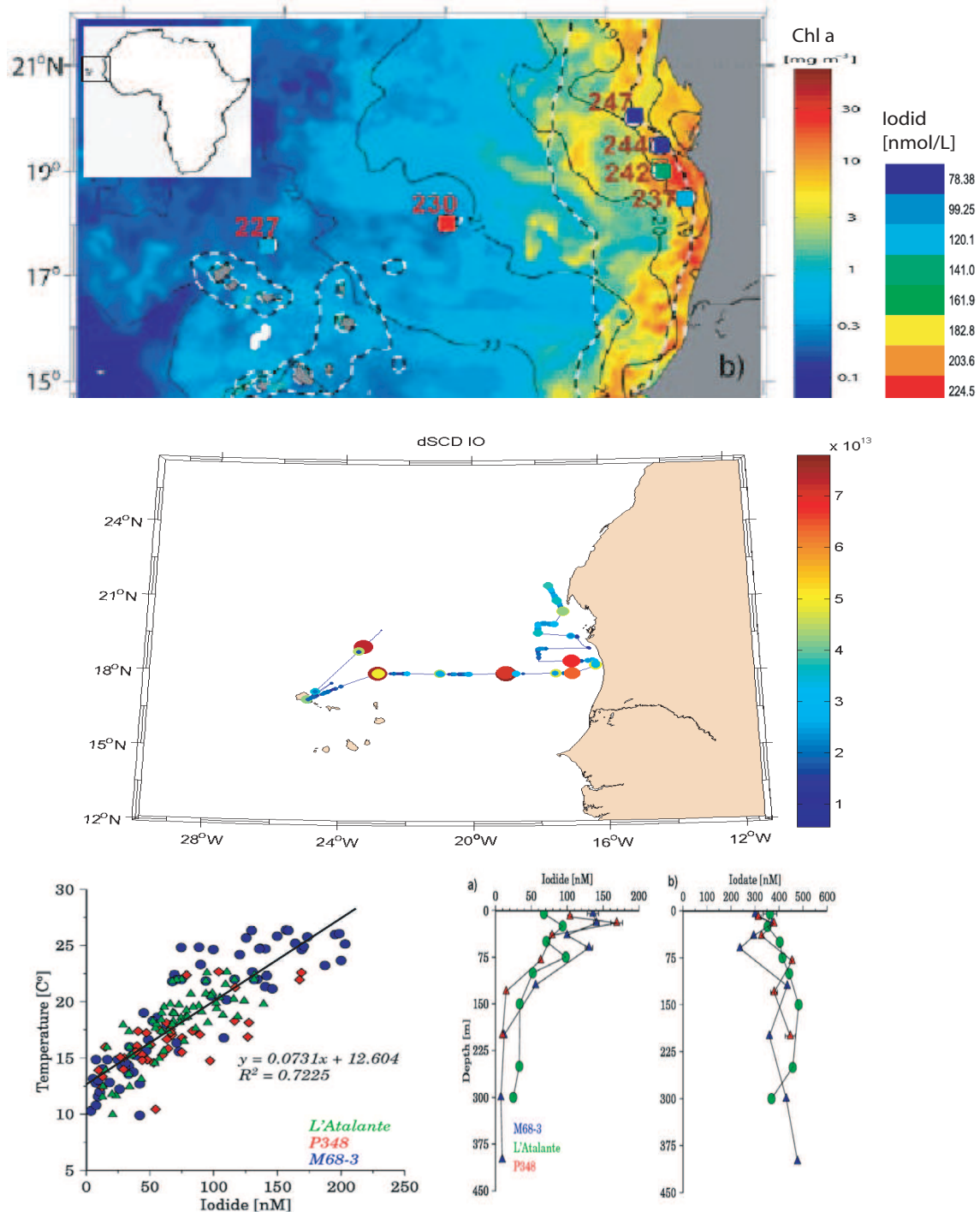
Die Fahrtroute der P 348 (Abb. 8.28) ging von den Kanarischen Inseln über die Kap Verdischen Inseln an die Mauretanische Küste, wo in rechteckigen Muster das Mauretanische Auftriebsgebiet beprobt wurde, bevor die Poseidon wieder die Kanarischen Inseln ansteuerte.

Neben BrO und IO wurden auf dieser Fahrt von Katrin Bluhm [IFM Geomar] Wasserproben quantitativ auf Iodid und Iodat analysiert. Hierzu wurden an 5 Stationen Wasserproben bis zu 3000 m Tiefe entnommen. Ein Iodid-Profil kann Abb. 8.28 entnommen werden. Eine Korrelation der Iodid-Messwerte mit der Wassertemperatur zeigt eine positive Korrelation zwischen Wassertemperatur und Iodid (Abb. 8.28 und 8.28) sowohl bei P348 als auch bei der Atalante 2008. Das kalte Tiefenwasser enthält mehr Iodat als Iodid. In den oberen und wärmeren Wasserschichten wird das Iodat jedoch durch Mikroalgen zu Iodid umgewandelt [Wong et al. (2002), Bluhm et al. (2010)] (siehe Kapitel Chemie). Somit sollte die Wassertemperatur an der Oberfläche als Marker für Iodid verwendet werden können. Dies ist wichtig für die spätere Diskussion der Ergebnisse, da bei der Poseidon2010-(P399)-Kampagne Iodid nicht gemessen wurde.

Im Folgenden wird eine Übersicht der auf der Poseidon durchgeführten Messungen aufgezeigt.

Ein Maximum von BrO wurde am 05. Februar 2008 16:27 Uhr unter einer Elevation von 6° gemessen [Martin (2007)].



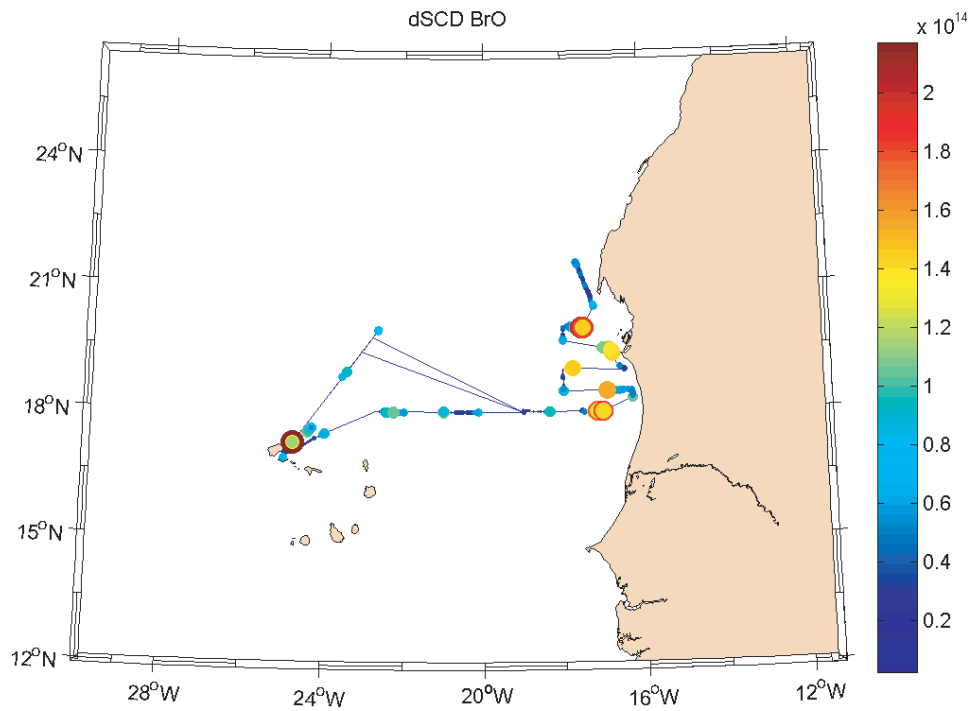


**Abbildung 8.27:** Oben: Chl*a*-Verteilung aus Satellitendaten sowie Iodid-Konzentrationen im Oberflächenwasser an sechs Messstationen.

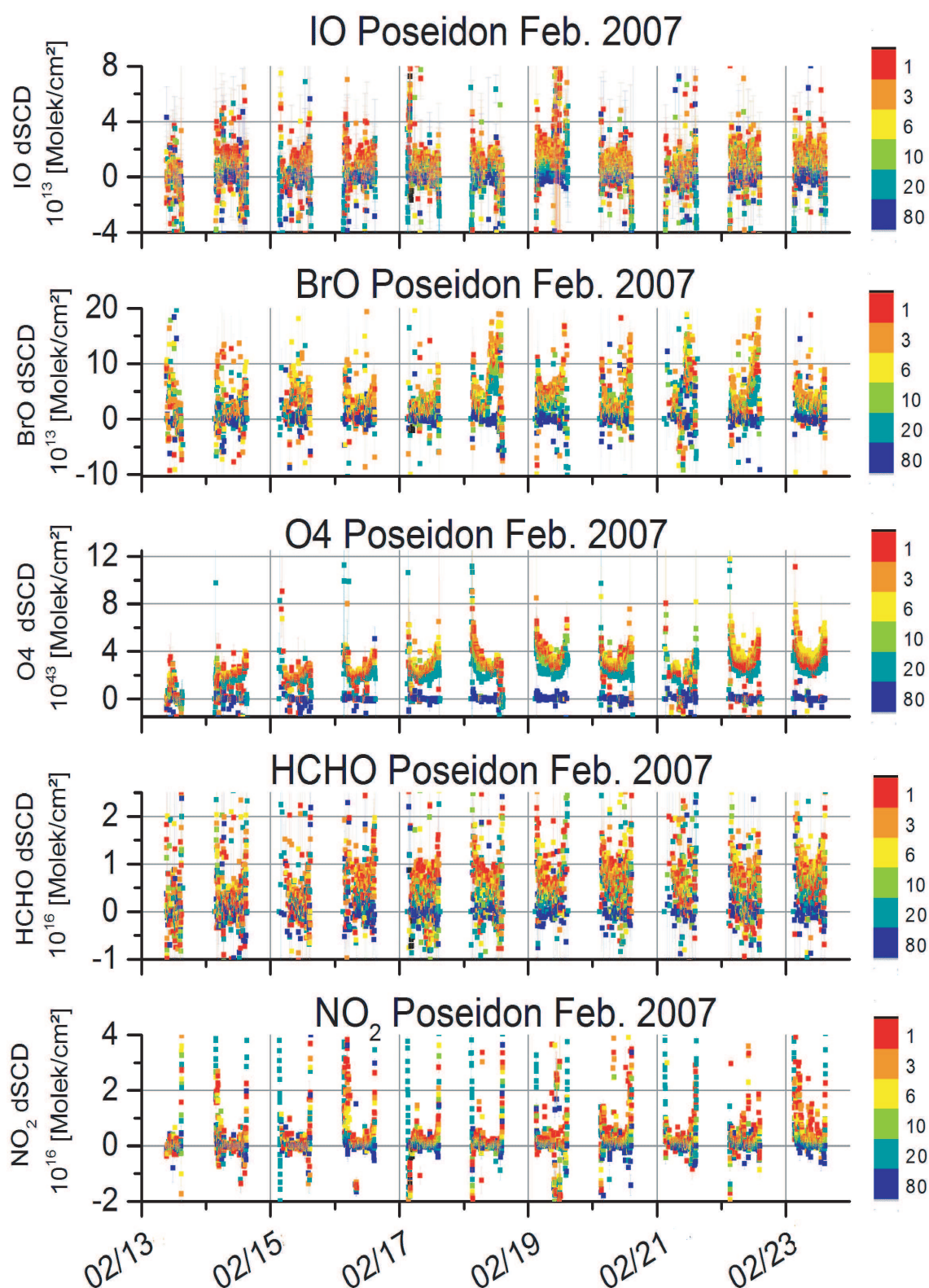
Mitte: 2°-Elevation der Iodioxidmessungen während der P348-Kampagne. Die Größe der Datenpunkte wird durch das Verhältnis von Messwert dividiert durch den Fehler des Messwertes bestimmt. Die Farbskala beschreibt die Größe der BrO-dSCD.

Unten links: Iodidkonzentration aufgetragen gegen Wassertemperatur während dreier Schiffskampagnen; unten rechts: Tiefenprofil von Iodid und Iodat (übernommen von [Bloom (2009)]).



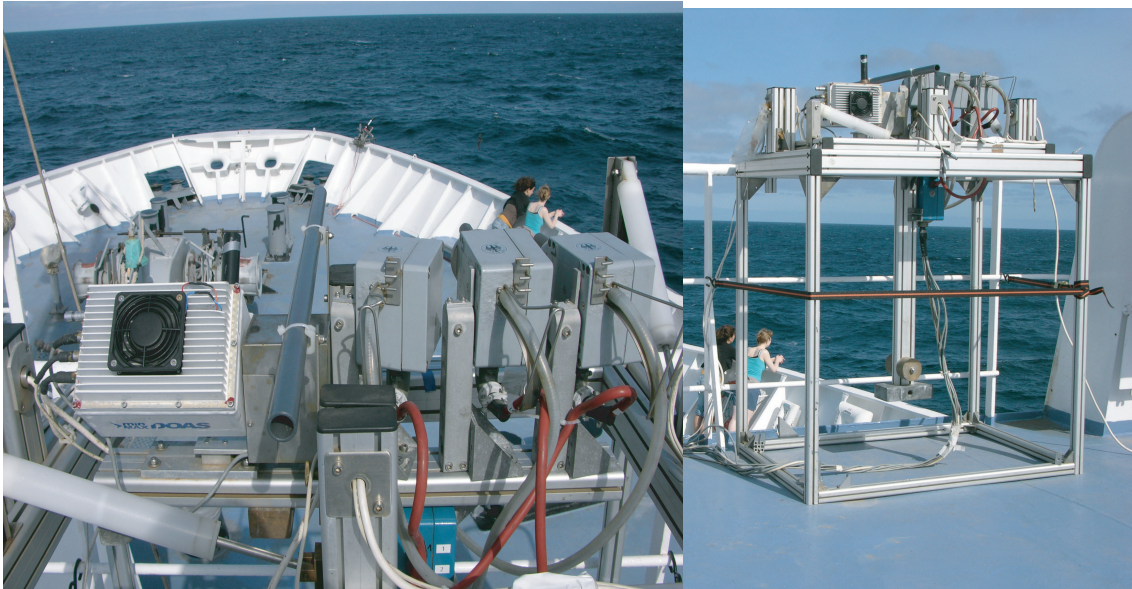


**Abbildung 8.28:**  $2^\circ$ -Elevation der Bromoxidmessungen während der P348. Die Größe der Datenpunkte wird durch das Verhältnis von Messwert dividiert durch den Fehler des Messwertes bestimmt. Die Farbskala beschreibt die Größe der BrO-dSCD.



**Abbildung 8.29:** Zeitreihe aller während der Poseidon P348 Kampagne mit DOAS gemessenen Spurengase bei allen Elevationen.

## 8.3.2 Atalante Februar 2008

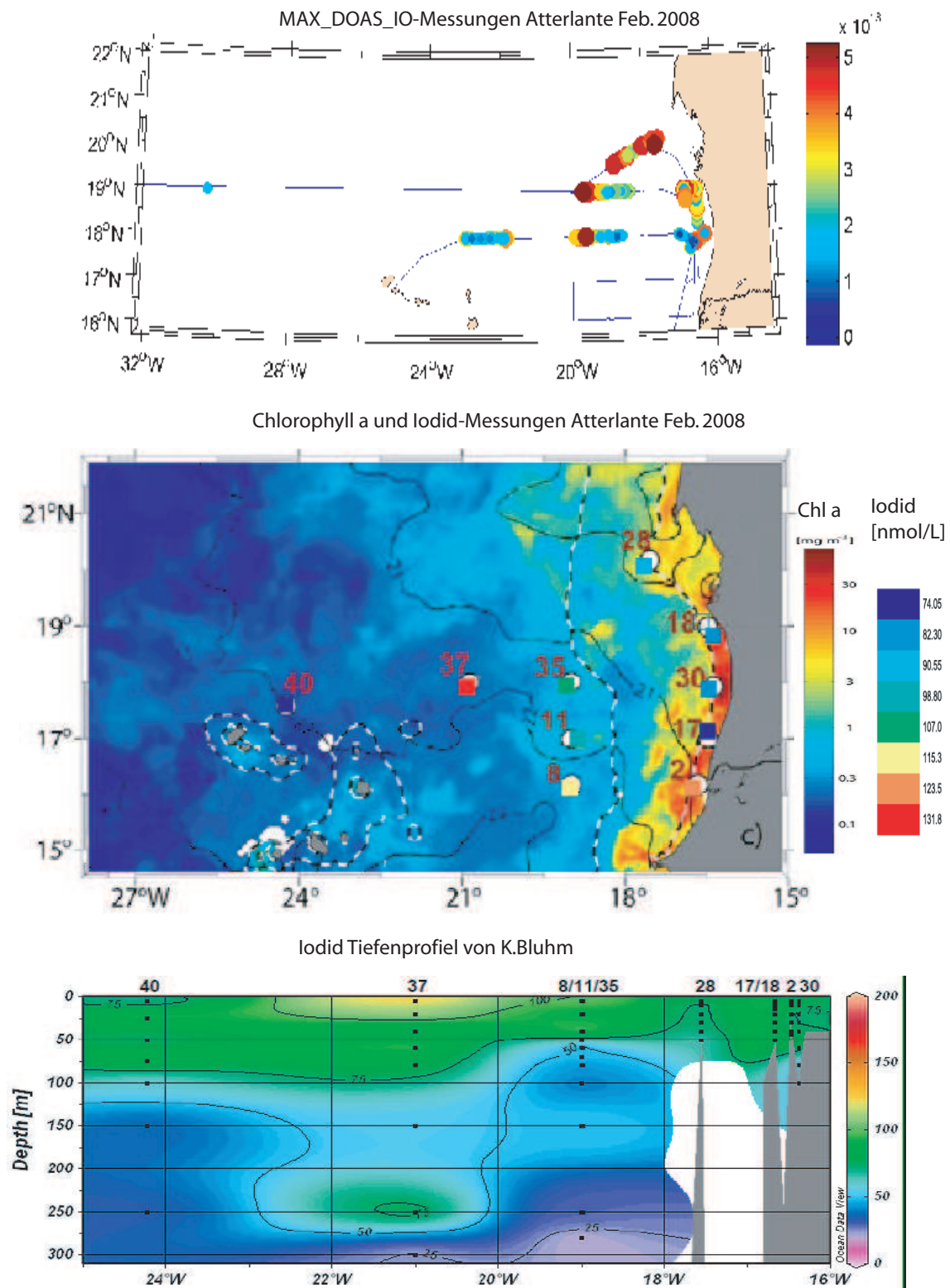


**Abbildung 8.30:** Bild des Messteleskops auf dem Vordeck der Atalante.

Bei den MAX-DOAS-Messungen auf der Atalante 2008 wurde die sogenannte „Schwampel“ verwendet (vgl. Kapitel 5). Die Auswertung wurde in zwei Bereiche eingeteilt, da nach kurzer Zeit feststellt wurde, dass der gewählte Wellenlängenbereich des Spektrographen von 305 nm bis 425 nm zu weit im UV-Bereich lag und daher eine Messung von Iodoxid nicht möglich war. Am 09.02.2008 um 20:37 Uhr wurde das Gitter des Acton-Spektrographen gedreht, so dass sich der neue Detektionsbereich des Spektrographen von 325 nm bis 445 nm erstreckt. Somit sind ab dem 10.02.2008 auch Auswertungen von IO möglich. Glyoxal ( $\text{CHOCHO}$ ) konnte aufgrund des beschränkten Wellenlängenbereichs nicht ausgewertet werden.

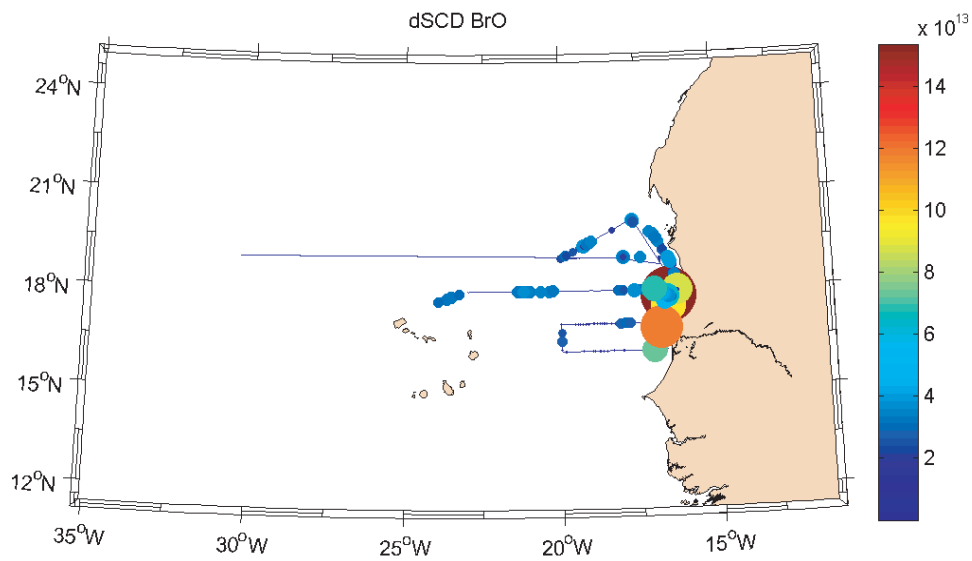
Die finale Auswertung zeigt, dass alle BrO-Messungen mit dem gedrehten Gitter (ab 10.02.2008) niedrigere BrO-Konzentrationen aufweisen. Ein Grund hierfür konnte trotz intensiver Datenanalyse nicht gefunden werden. Es ist davon auszugehen, dass die BrO-Messwerte ab 10.02.2008 nicht korrekt sind. Daher werden diese in den folgenden Diskussionen nicht weiter berücksichtigt. Auch die IO-Messungen vor dem 10.02.2008 sind nicht richtig und bleiben außerhalb der Betrachtungen.

Die mit dem „Schwampel“-Instrument aufgenommenen Messdaten (Poseidon 2007 und Atalante 2008) sind sowohl von der Nachweisgrenze als auch von der Genauigkeit der Elevationswinkel erheblich schlechter als die P399-Messungen. Die Qualität der Messdaten macht eine Profil-Inversion unsinnig. Dennoch sind diese Daten zur Unterstützung der Beobachtungen von Halogenemissionen im Auftriebsgebiet nützlich.

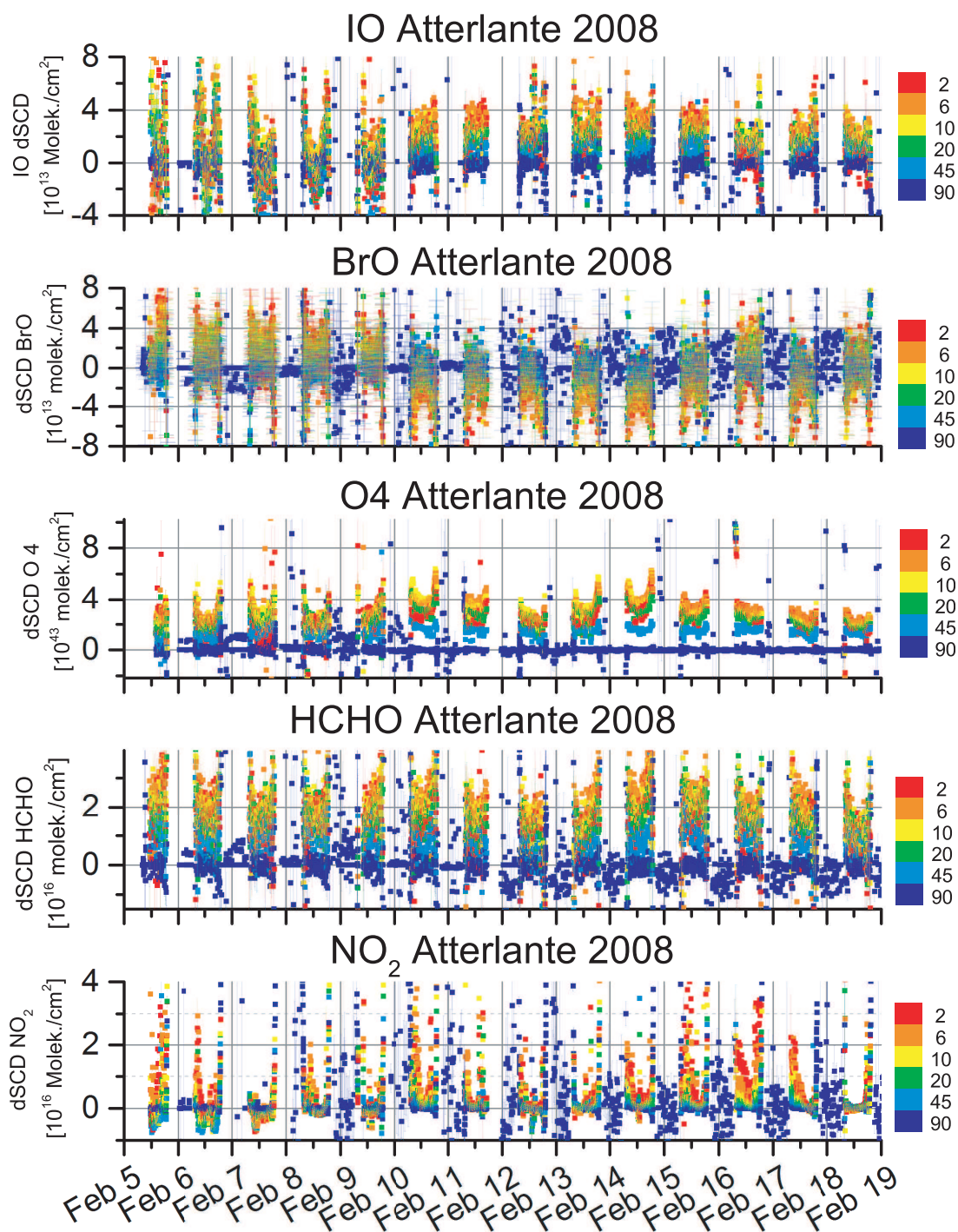


**Abbildung 8.31:** Oben: Chla-Verteilung aus Satellitendaten sowie Iodid-Konzentrationen im Oberflächenwasser an sechs Messstationen. Mitte: 2°-Elevation der Iodoxid-Messungen während der Atalante 2008-Kampagne. Die Größe der Datenpunkte wird durch das Verhältnis von Messwert dividiert durch den Fehler des Messwertes bestimmt. Die Farbskala beschreibt die Größe der IO-Säule. Unten: Tiefenprofil von Iodid während der Fahrt (übernommen von [Bluhm (2009)]).





**Abbildung 8.32:**  $2^\circ$ -Elevation der Bromoxidmessungen während der Atalante 2008-Kampagne. Die Größe der Datenpunkte wird durch das Verhältnis von Messwert dividiert durch den Fehler des Messwertes bestimmt. Die Farbskala beschreibt die Größe der BrO-dSCD.



**Abbildung 8.33:** Zeitreihe mit allen Elevationen der Bromoxidmessungen während der Atalante 2008-Kampagne.

## 8.3.3 Poseidon 2010 P399 „DRIVE Kampagne“



**Abbildung 8.34:** Kurs Poseidon auf der DRIVE-Kampagne (Bild übernommen von S. Fuhlbrügge, IFM-GEOMAR, Kiel [Fuhlbrügge (2011)]).

Der Kurs der P399 begann am 31. Mai 2010 in Las Palmas (Kanarische Inseln) und endete am 24. Juni 2010 in Vigo (Spanien). Die Schiffskampagne wurde „DRIVE“ (Dirunial and Regional Variability of Halogen Emissions) getauft und die Messungen des IUP-Heidelberg waren wiederum Bestandteil der Intensiv-Kampagne „HaloCaVe“ (Halogen Measurements at Cape Verde).

Während der Fahrt wurden folgende Parameter gemessen:

1. Atmosphärisches BrO and IO,  
Katja Grossman IUP Heidelberg
2. Atmosphärische halogenierte Kohlenwasserstoffe,  
Helmke Heppach IFM-GEOMAR Kiel (in Zusammenarbeit mit E. Atlas, RSMAS, Miami)

3. Isotopensignatur halogener Kohlenwasserstoffe,  
Enno Bahlmann, Ralf Lendt Universität Hamburg
4. Atmosphärische Spurengase wie Ozon, Methan etc.,  
(in Kooperation mit M. Heimann, MPI Biogeochemie, Jena; J. Williams,  
MPI Chemie, Mainz; G. Friedrichs, Universität Kiel)
5. Aerosol-Zusammensetzung,  
Hermann W. Bange (in Kooperation with A. Baker; UEA, Norwich)
6. Vertikale Struktur der Atmosphäre,  
S. Fuhlbruegge ifm-geomar.de
7. Gelöste halogenierte Kohlenwasserstoffe, NO und CO<sub>2</sub>,  
Hermann W. Bange, Franziska Wittke IFM-GEOMAR
8. CTD, lösliche Nitrat-Verbindungen, O<sub>2</sub>, und Chlorophyll l,  
Carolin Löscher, Universität Kiel
9. Mikrostruktur der oberen Wasserschichten,  
Jens Schafstall, IFM-GEOMAR

### 8.3.4 P399 aller Messdaten im Überblick

In der Folge soll ein Überblick in Hinsicht auf physikalische, biologische und chemische Parameter während der Fahrt gegeben werden. Es werden verschiedene Messgrößen als Marker für nicht gemessene Stoffe verwendet.

Als Marker für nicht gemessene Stoffe dienen:

- Chlorophyll l a (**Chla**) als Marker für **Mikroalgen**
- Wassertemperatur (**T-Wasser**) als Marker für **Auftriebsgebiete** und **Iodid**
- Natrium Gehalt im Aerosol (**Aero (Na)**) als Marker für **Meer-Salz-Aerosole (Aero (Na))**
- CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> als Marker für organische Halogenverbindungen
- Calcium Gehalt im Aerosol (**Aero (Ca)**) als Marker für **Sahara Staub**
- Kalium Gehalt im Aerosol (**Aero (K)**) als Marker für Verbrennung fossiler Brennstoffe (**Biomass Burning**)

Wenn nicht explizit eine andere Skalierung in den folgenden Abbildungen angegeben wird, stellt die Farbskala immer die Wassertemperatur dar, da sich diese sehr gut zur Identifizierung von kaltem Tiefenwasser eignet und somit auch zur Erkennung von Auftriebsgebieten.

Alle Messdaten wurden zu der Zeitskala der MAX-DOAS Messungen interpoliert, so dass die Messwerte auf einer gemeinsamen Zeitbasis dargestellt werden können. Eine lineare Interpolation führte zu Ungenauigkeiten bei manchen Korrelationsplots, da nicht gesagt ist, dass die zwischen zwei Messpunkten interpolierten Datenpunkte der Realität entsprechen. Gerade die sich schnell ändernden Bedingungen in den Auftriebsgebieten könnten von Interpolationsfehlern betroffen sein. Daher wurde bei der Interpolation auch die MATLAB-Funktion „nearest“ benutzt, welche die dem



Messwert zeitlich am nächsten liegenden Interpolationspunkte die gleiche Größe des Messwertes zuweist. Natürlich hat auch diese Methode Ungenauigkeiten zu Folge. Diese sind jedoch leichter in den Korrelationsplots zu erkennen.

Die Aerosolmessungen, welche nur einen Messwert pro Tag besitzen, sind hiervon betroffen. Es liegt zwar nahe, die Windstärke als Marker für das Aerosolaufkommen zu verwenden, jedoch ist eine positive Korrelation zwischen Windstärke und Meersalz Aerosol (Aero (Na)) vorhanden, aber in Küstennähe sind starke Ausreißer vorhanden.

In Abb. 8.37 (rechte obere Graphik) erkennt man ein Ansteigen der Wassertemperatur je südlicher die Schiffposition. Eine Ausnahme bilden die Auftriebsregionen vor der afrikanischen Küste. Auch die Windgeschwindigkeit steigt in den Auftriebsgebieten an und erreicht dort die maximalen Windgeschwindigkeiten. Dies könnte zu Verzerrungen in Korrelationen sorgen, da Wind und Wassertemperatur in Teilabschnitten der Fahrt zufällig miteinander korreliert sind.

Das Maximum der Biomasse ist mit Werten von  $1 \mu\text{g/l}$  gering, verglichen mit vorherigen Beobachtungen im mauretanischen Auftriebsgebiet von bis zu  $11 \mu\text{g/l}$ . Die Biomasse besteht hauptsächlich aus pigmentierten Kieselalgen (Diatomeen), die nicht-pigmentierten Mikroalgen „prochlorophytes“ können mittels Divinyl als Marker gemessen werden ([Franklin et al. (2012), Hense and Quack (2009)]).

In der Folge werden Chlorophyll a (Chla) als Marker für Mikroalgen verwendet, Wassertemperatur (T-Wasser) als Marker für Auftriebsgebiete und Iodid im Wasser, Natrium-Gehalt als Marker für Meer-Salz-Aerosole (Aero (Na)) und  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  als Marker für organische Halogenverbindungen.

Das Auftriebsgebiet ist gut durch die kalten Wassertemperaturen (Abb. 8.37 rechts oben) erkennbar. In diesem Gebiet steigen sowohl die Chlorophyll a (Chla)-, als auch die Dibrommethan-Werte stark an.

Kurzlebige organische Halogenverbindungen wie  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  oder  $\text{CH}_2\text{I}_2$  werden in vielen Modellrechnungen [Jones et al. (2010), von Glasow et al. (2002)] als Hauptquelle für reaktive Halogenverbindungen betrachtet. Jedoch ist die Lebensdauer der meisten bromierten Verbindungen mit für  $\text{CHBr}_3$  0,7 Jahren und für  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  0,3 Jahren viel zu groß [Jack et al. (2008), Quack et al. (2007b), Quack et al. (2007a)], um als relevante Quelle zu fungieren. Die Lebensdauer iodierter Verbindungen wie  $\text{CH}_2\text{I}_2$  liegt mit 1-12 Minuten [Martino et al. (2005)] jedoch durchaus in einer Größenordnung, welche als Vorläufer für Halogenradikale in Frage kommen könnte. Umso mehr überrascht es, dass einerseits die MAX-DOAS Iodoxid-Messungen eine negative Korrelation mit Chlorophyll a (Marker für Biologie welche Organohalogene produzieren) zeigen, andererseits eine positive Korrelation der MAX-DOAS Bromoxid-Messungen mit Chlorophyll a zu erkennen ist.

Als weitere Quelle für die reaktiven Halogene IO und BrO werden Meersalzaerosole vermutet und vielfach in Modelrechnungen verwendet [Kerweg (2005), Sander et al. (2003)]. Die MAX-DOAS Messungen zeigen hier für BrO eine positive Korrelation mit dem Natrium-Anteil in den Aerosolproben, welcher als Marker für Meersalzaerosole verwendet wurde, Für IO jedoch eine negative Korrelation. Dies lässt Meersalz-Aerosole als Quelle für BrO und als Senke für IO in Betracht kommen.

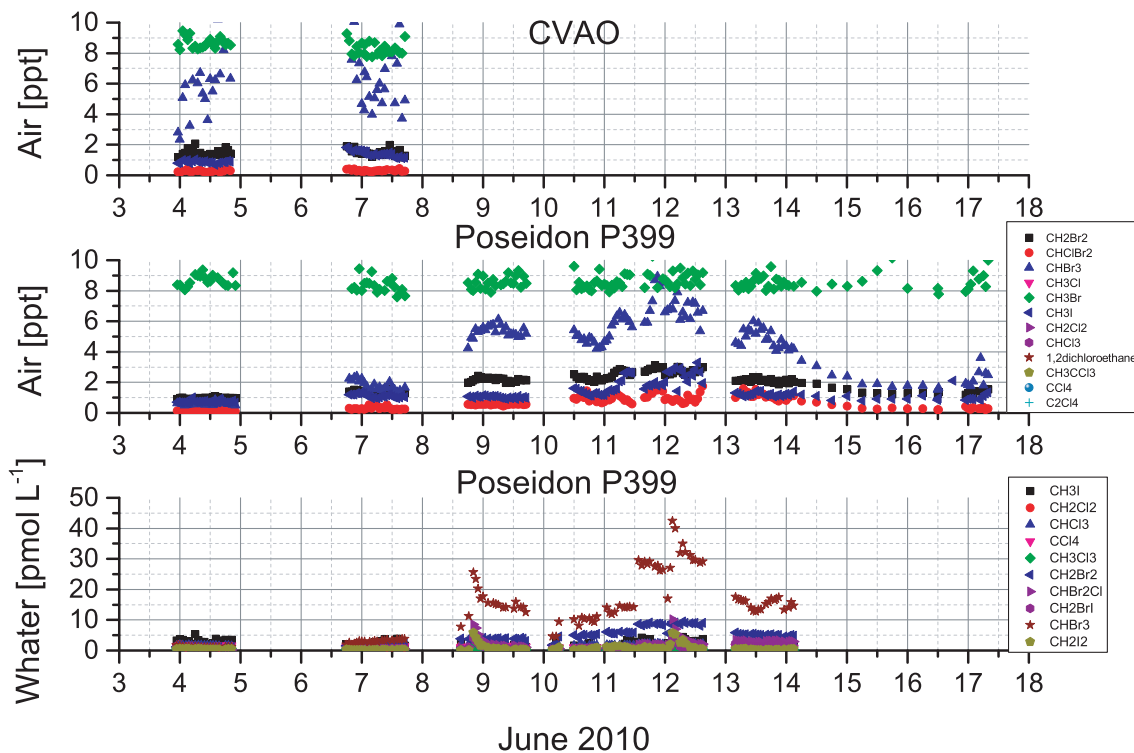
Aus der Aerosolanalyse kann man die Aufnahme oder Abgabe von Brom an die Ae-

rosole berechnen (Gl. 8.4)<sup>1</sup>. Hierzu wird das Brom- zu Natrium-Verhältnis in den Aerosolen mit einem Standard für atlantisches Meerwasser (Wassernorm) [Sander et al. (2003)] verglichen. Der Brom-Gesamtausstoß ( $Br_{out}$ ) entspricht der Differenz aus einer Wassernorm  $\frac{Br_{Wasser}}{Na_{Wasser}}$  und im Aerosol enthaltenen Brom- zu Natrium-Verhältnis  $\frac{Br_{Aerosol}}{Na_{Aerosol}}$  multipliziert mit der Gesamtmenge an Natrium.

$$Br_{out} = \left( \frac{Br_{Wasser}}{Na_{Wasser}} - \frac{Br_{Aerosol}}{Na_{Aerosol}} \right) \cdot Na_{Aerosol} \quad (8.4)$$

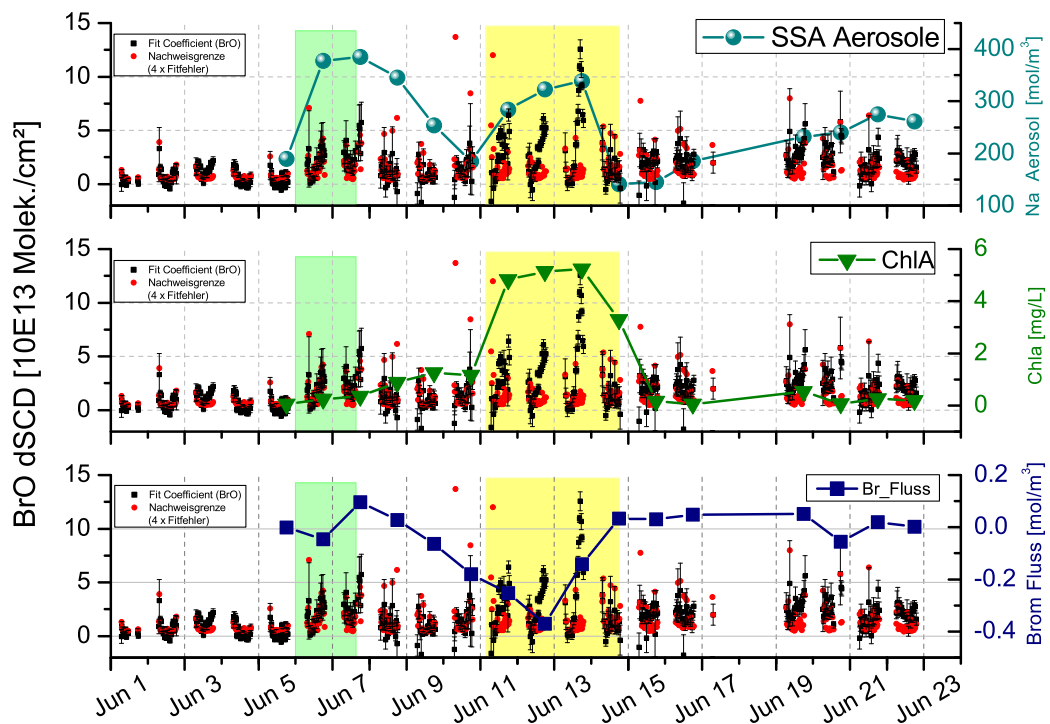
Wenn die gemessenen Bromoxidwerte (dSCD-BrO) aus dem Aerosol stammen sollten, sollte das Aerosol einen Verlust an Brom aufzeigen. Ist mehr Brom im Aerosol vorhanden, als im Meerwasserstandard, so ist das Aerosol wohl eine Senke für atmosphärische Brom-Verbindungen. In Abb. 8.36 ist zu erkennen, dass abseits des Auftrieb-Gebietes das Aerosol nicht mit Brom angereichert ist (Brom-Defizit). Steigt die Chla-Konzentration jedoch (über 1 mg/l) an, so wird Brom im Aerosol angereichert.

Das Aerosol ist also im Auftriebsgebiet eine Senke für atmosphärisches Brom und auf dem freien Ozean eine Quelle für atmosphärisches Brom.



**Abbildung 8.35:** Organische Halogenverbindungen gemessen im Juni 2010 auf der CVAO und an Bord der Poseidon P399 von B.Quack et al

<sup>1</sup>Die Aerosole wurden in einem Dust Sampler gemessen. Die Filter wurden von Hermann Bange jeden Morgen um 9:00 Uhr UTC gewechselt und später von Alex Baker University of East Anglia (UEA) analysiert.

**Abbildung 8.36:**

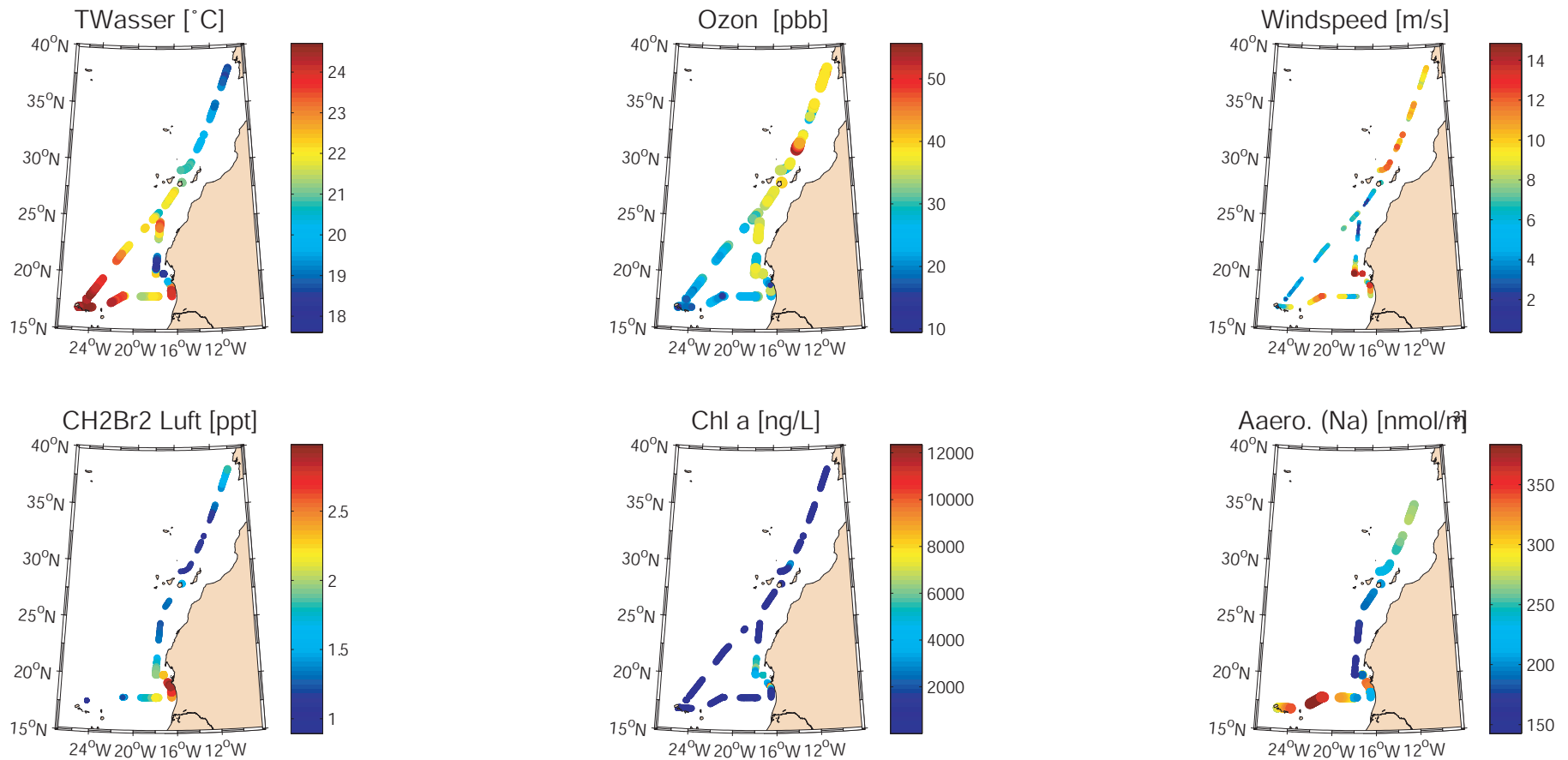
Oben: BrO- und Gesamtvolumen des Meersalzaerosols identifiziert durch Natrium als Marker.

Mitte: Mikroalgen identifiziert durch Chl a als Marker.

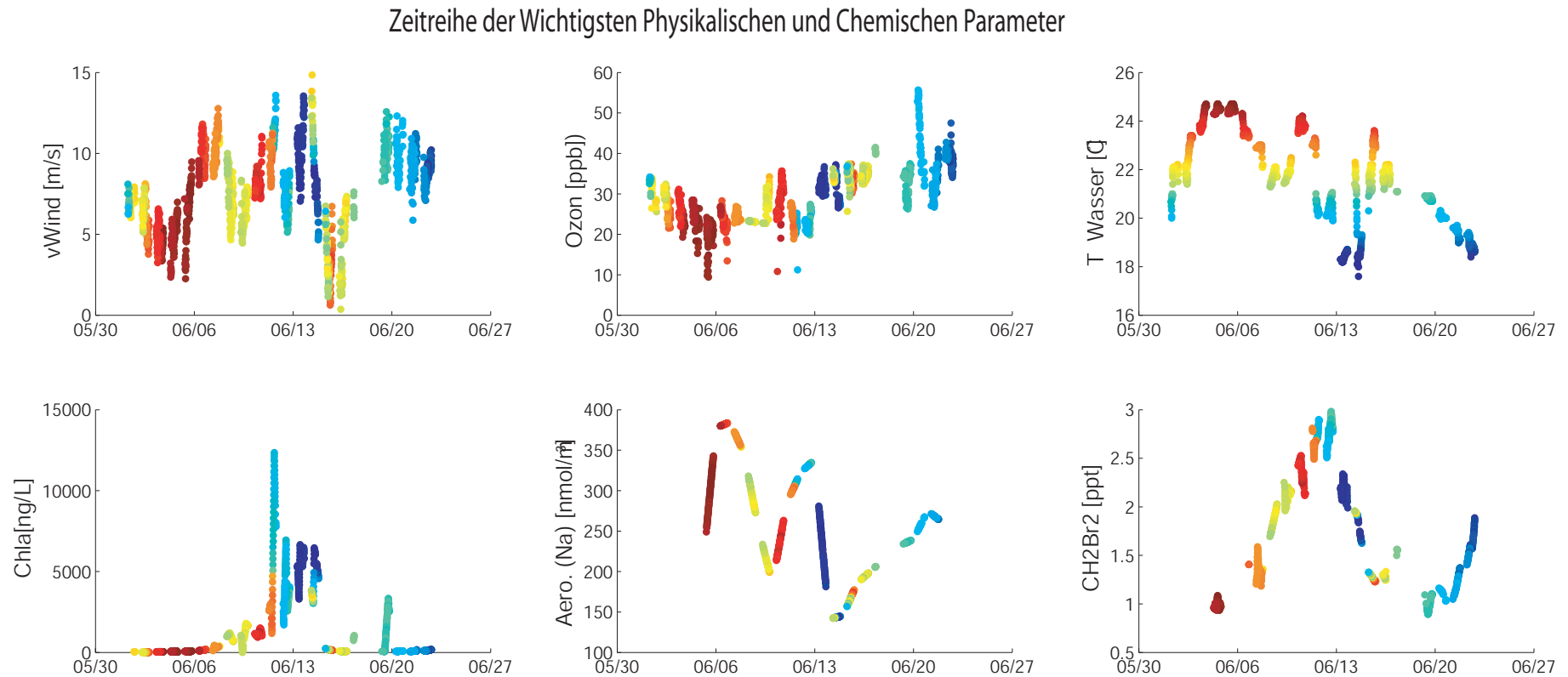
Unten: Nro und Bromfluss ermittelt aus der chemischen Analyse (von Alex Baker UEA) der Aerosolmessungen (Differenz aus Wassernorm und Aerosol).

In Abb. 8.36 erkennt man, dass dies nicht der Fall ist.

## Karte der Wichtigsten Physikalischen und Chemischen Parameter

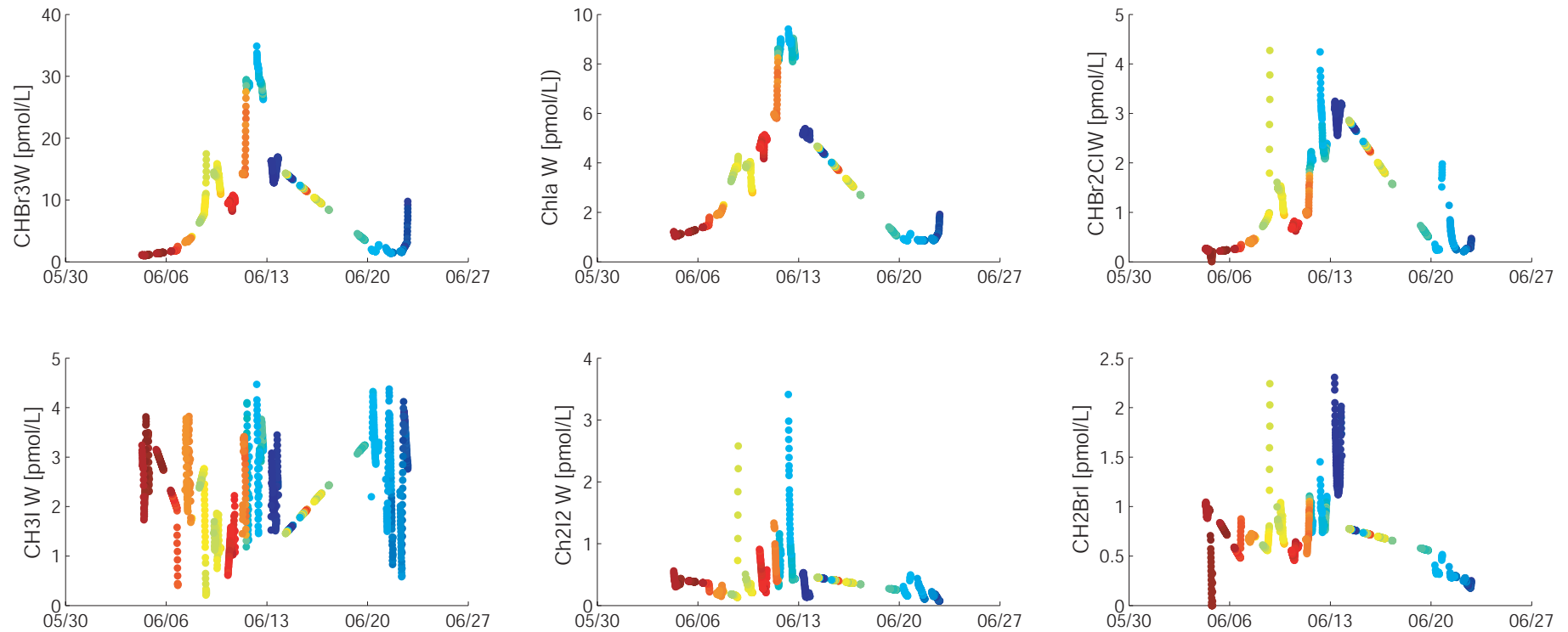


**Abbildung 8.37:** Die wichtigsten physikalischen und chemischen Parameter der P399-Kampagne 2010 im geographischen Überblick.



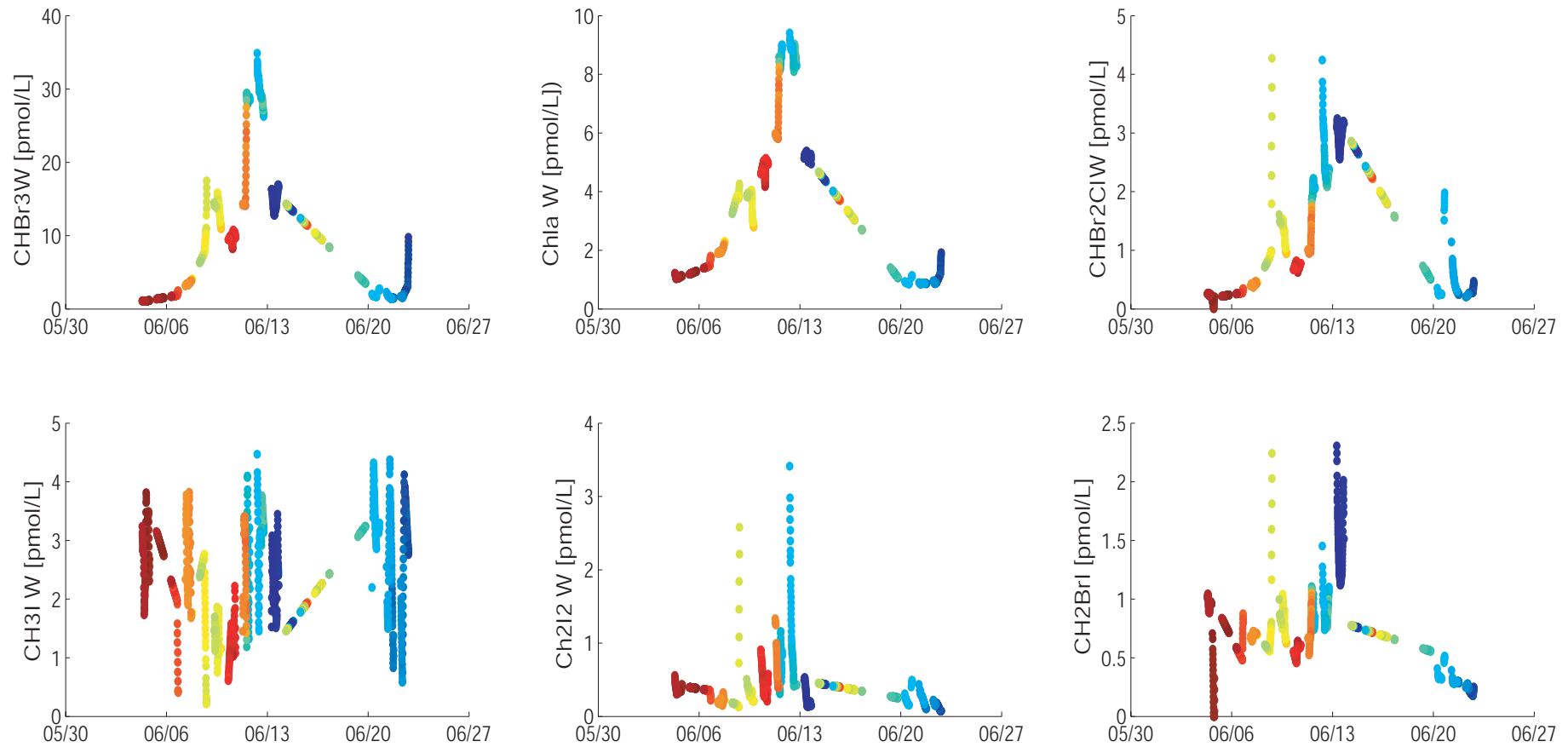
**Abbildung 8.38:** Zeitreihe der wichtigsten physikalischen und chemischen Parameter der P399. Die Farbskala der Datenpunkte beschreibt die Wassertemperatur und kann Abb. 8.37 entnommen werden. Bei genauer Betrachtung der Zeitreihen stellt man fest, dass das Maximum der biologischen Aktivität nicht direkt im Auftriebsgebiet zu finden ist, sondern im etwas wärmeren (älteren) benachbarten Wasser. Gleiches gilt für die organischen Halogenverbindungen deren Bildung mit der Biologie verknüpft ist.

## Organischen Halogenverbindungen Atmosphäre

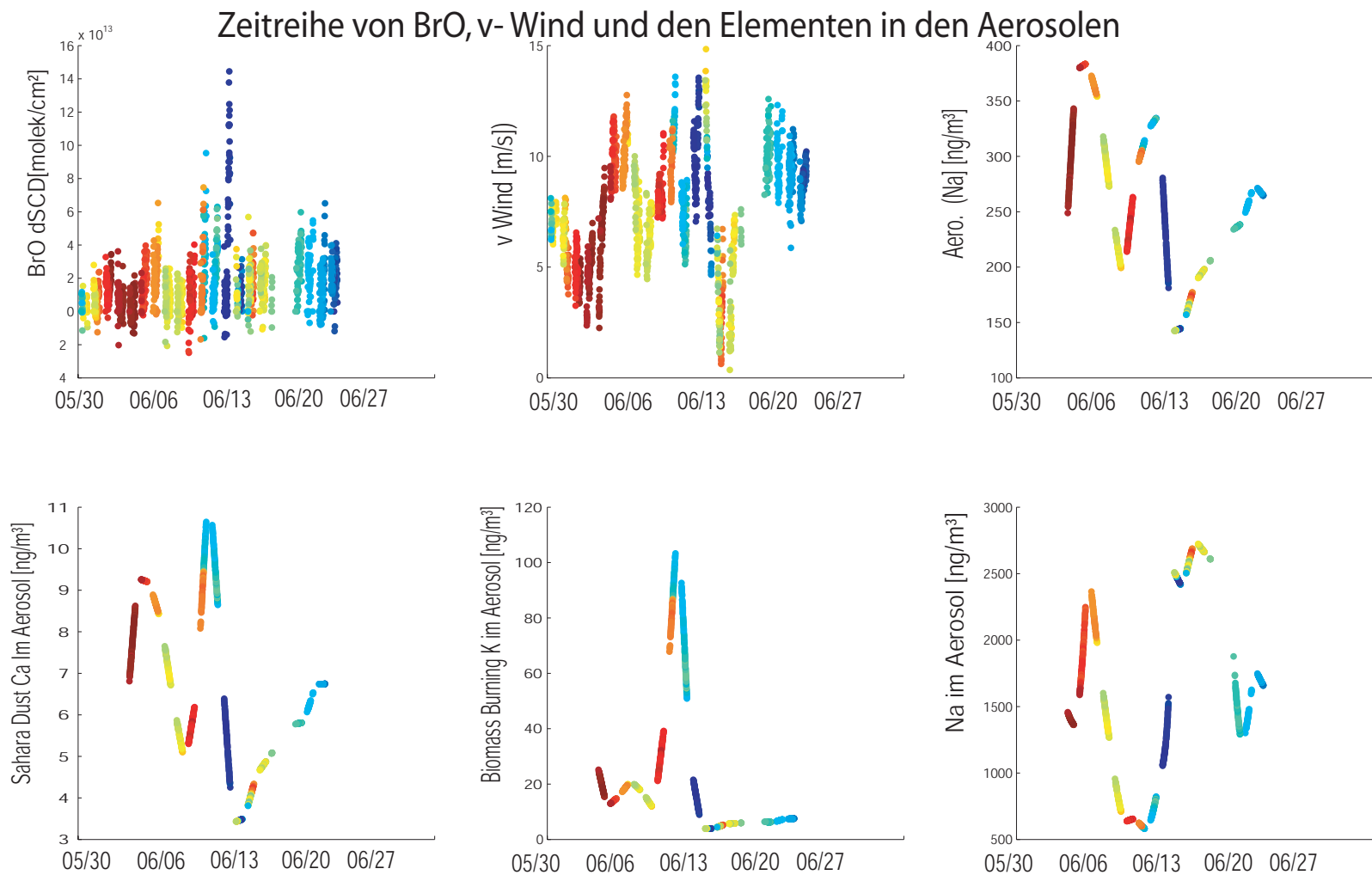


**Abbildung 8.39:** Zeitreihe von organischen Halogenverbindungen während der P399 in der Atmosphäre (gemessen von Helmke Heppach IFM-GEOMAR Kiel (in Zusammenarbeit mit E. Atlas, RSMAS, Miami)).

## Organische Halogenverbindungen im Wasser

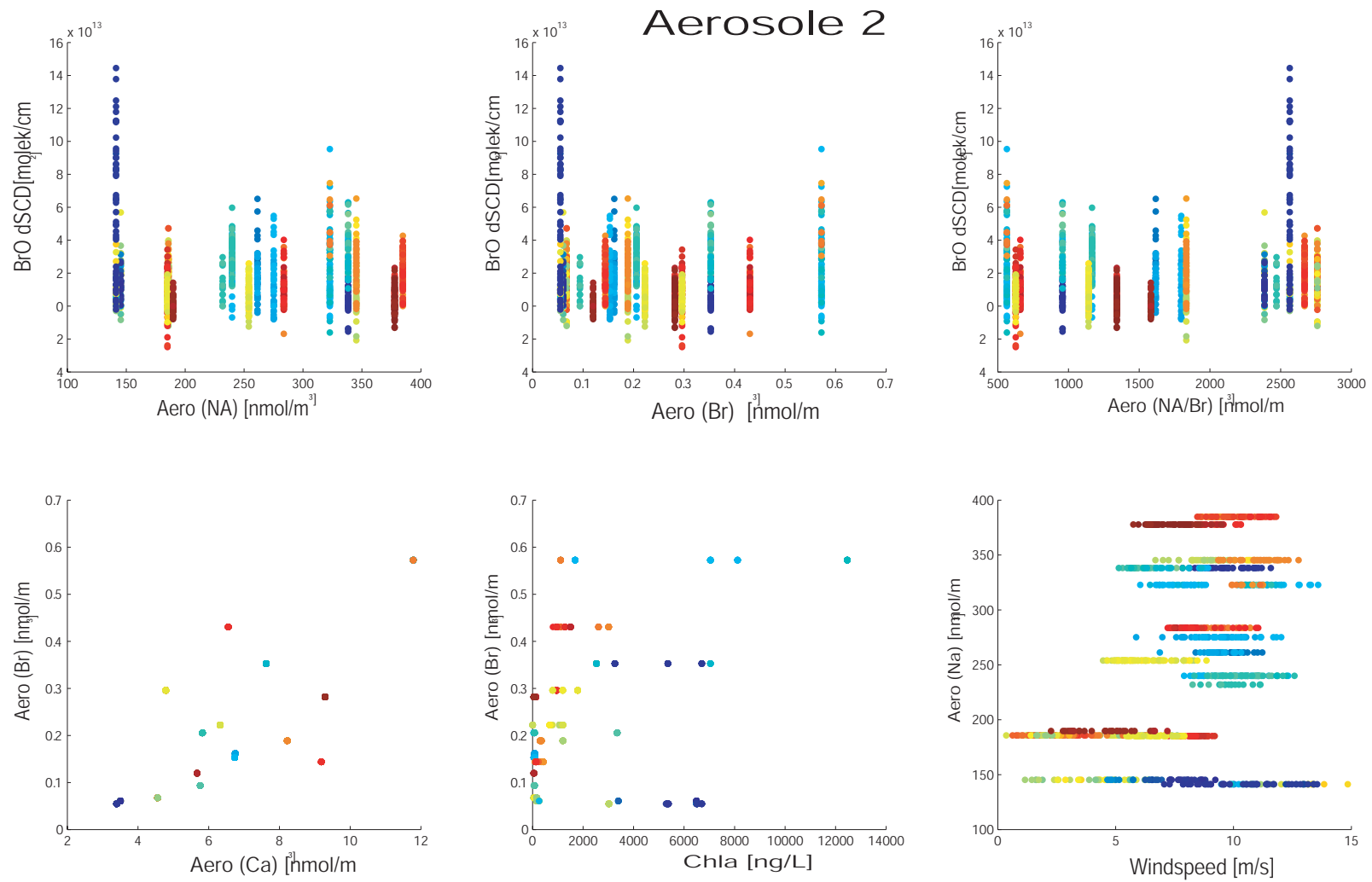


**Abbildung 8.40:** Zeitreihe der gelösten organischen Halogenverbindungen während der P399 im Ozean (gemessen von Hermann W. Bange, Franziska Wittke IFM-GEOMAR).

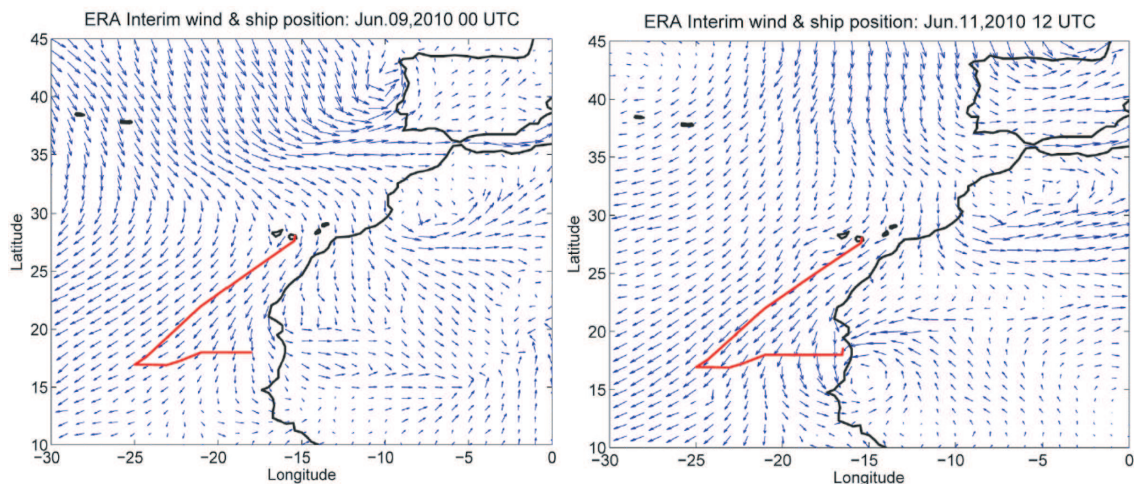


**Abbildung 8.41:** Zeitreihe der aus 24-Stunden-Filterproben erhaltenen Aerosol-Analysen (gemessen von Hermann W. Bange (in Kooperation mit A. Baker; UEA, Norwich)).

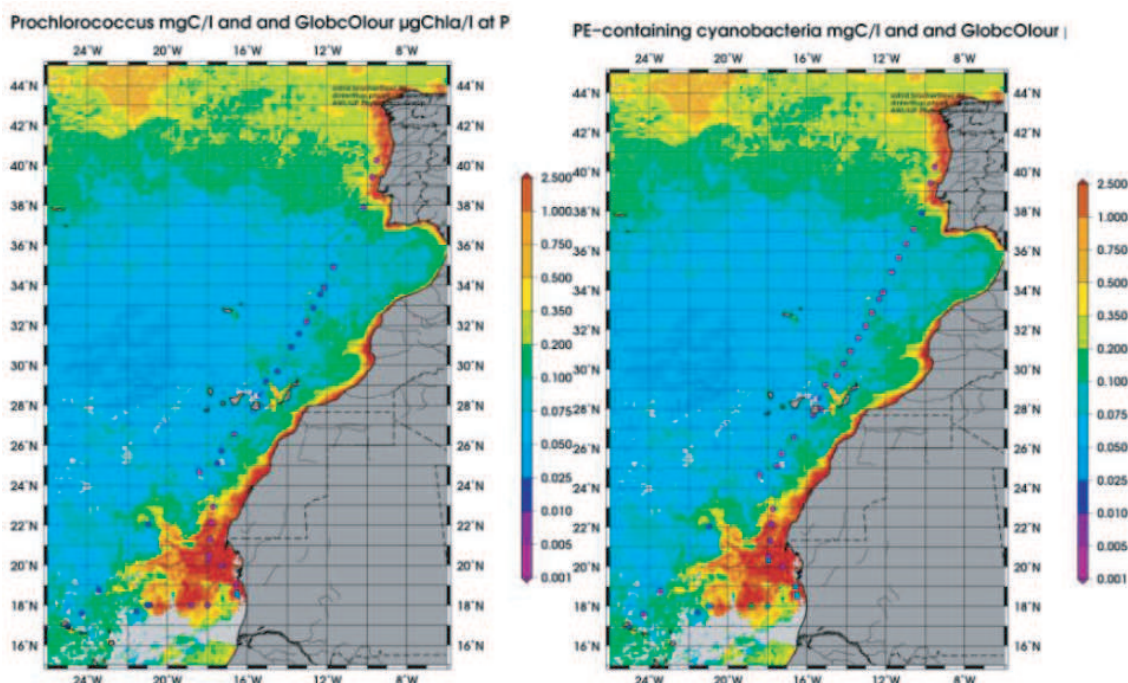




**Abbildung 8.42:** Zusammenhänge zwischen den Aerosoltypen (gemessen von Hermann W. Bange (in Kooperation with A. Baker; UEA, Norwich))

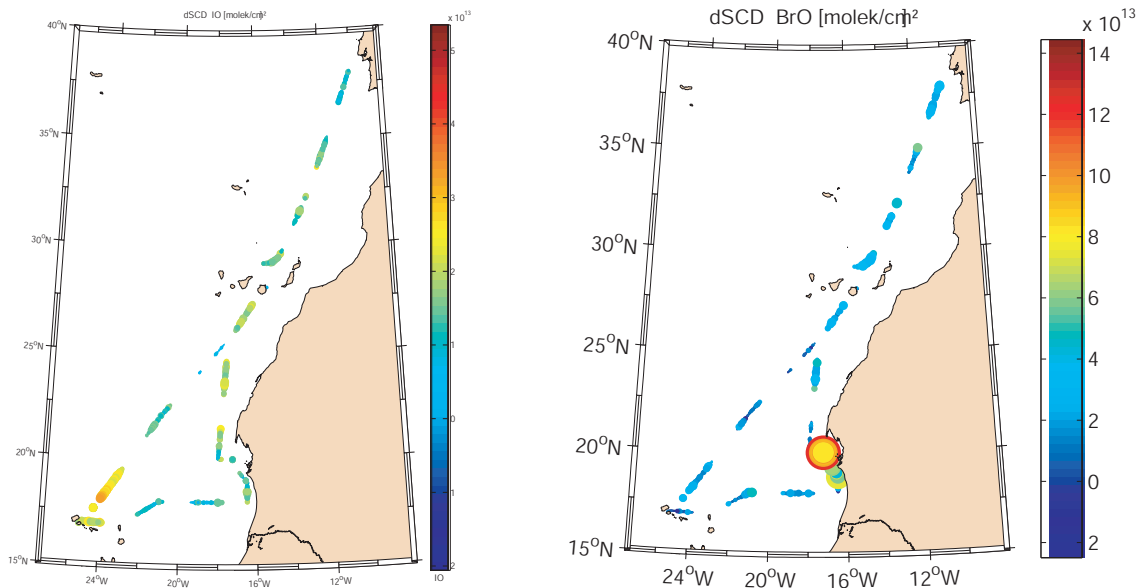


**Abbildung 8.43:** Windvektoren vom 09.06.2010 und 10.06.2010 auf der Schiffskampagne P399, übernommen aus Fahrtbericht P399 [Fuhlbrügge (2011)]. Während am 09.06.2010 die Luftmassen vom Ozean her kommen, wechselt die Windrichtung am 10.06.2010 und mischt in einem Wirbel kontinentale Luftmassen mit ozeanischen Luftmassen. Dies ist auch in den chemischen Analysen der Aerosolmessungen (Abb. 8.41) zu erkennen.



**Abbildung 8.44:** Monatsmittel im Juni 2010 der Chlorophyll a- und Cyanobakterien-Verteilung aus Satellitenbeobachtungen, übernommen aus Fahrtbericht P399 (Tegen et al.).

### 8.3.5 MAX-DOAS Messungen P399



**Abbildung 8.45:** Graphische Darstellung der Brom- und IO-dSCD [ $\text{Molek}/\text{cm}^2$ ] während des gesamten Fahrtabschnittes der P399. Hierbei stellt die Farbkodierung die jeweilige SCD dar, während die Größe der Punkte die Größe des Messwerts geteilt durch den Fehler des Messwerts darstellt.

Die MAX-DOAS-Messungen begannen schon vor dem Auslaufen des Schiffes am 30.05.2010 und endeten kurz vor dem Einlaufen der Poseidon in Vigo Spanien.

BrO:

Das Maximum der BrO-Werte wurde am Abend des 13.06.2010 in den kältesten Wassermassen der flachen Gewässer, dicht vor der mauretanischen Küste, gemessen. Hier wurden auch die Maximalwerte an Biomasse festgestellt (Abb. 8.37). Es handelt sich hierbei um Mikroalgen, hauptsächlich Kieselalgen, welche Chlorophyll enthalten und durch ihre grüne Färbung auch von Satelliten gut beobachtet werden können.

Auf dem freien Ozean (mehr als 400 km Abstand zur Küste oder Inseln, blau markiert in Abb.) wurden dSCDs von lediglich  $2 \cdot 10^{13} \frac{\text{Molek.}}{\text{cm}^2}$  mit einem Minimum gegen Mittag und Maximalwerten am Morgen und am Abend (vgl. Abb. 12.1) gemessen. Die verschiedenen Ozean-Regionen wurden graphisch in drei Beispielregionen aufgeteilt. Diese sind in den Übersichtsplots farblich markiert und wie folgt unterteilt:

- Freier Ozean ohne kontinentalen Einfluss (03.06.2013, blau markiert in Abb. 8.48). Die Messungen dieses Tages sind  $\approx 500$  km von der mauritanischen Küste entfernt. Weiterhin ist nach Luftmassentrajektorien (Kapitel 12), den Aerosolproben (Abb. 8.42) und den Windvektoren (Abb. 8.43) keinerlei kontinentaler Einfluss zu erkennen. Die Wassertemperaturen (Abb. 8.37) sind der Region entsprechend und zeigen keinerlei Anzeichen für kaltes Tiefenwasser. In den Satellitenaufnahmen (Abb. 8.44) und anhand der Wasserproben (Abb. 8.37) sind keinerlei Einfluss von Algen oder anderen Biomassen zu erkennen.

Die  $O_4$ -Messungen dieses Tages zeigen einen stetigen Verlauf. Dies spricht für einen wolkenfreien Tag.

Aufgrund der genannten Kriterien eignet sich dieser Tag als exemplarisch zur Diskussion über Messungen auf dem freien Ozean.

- Ozean in direkter Umgebung der Kap Verdischen Inseln (rot markiert in Abb. 8.48).

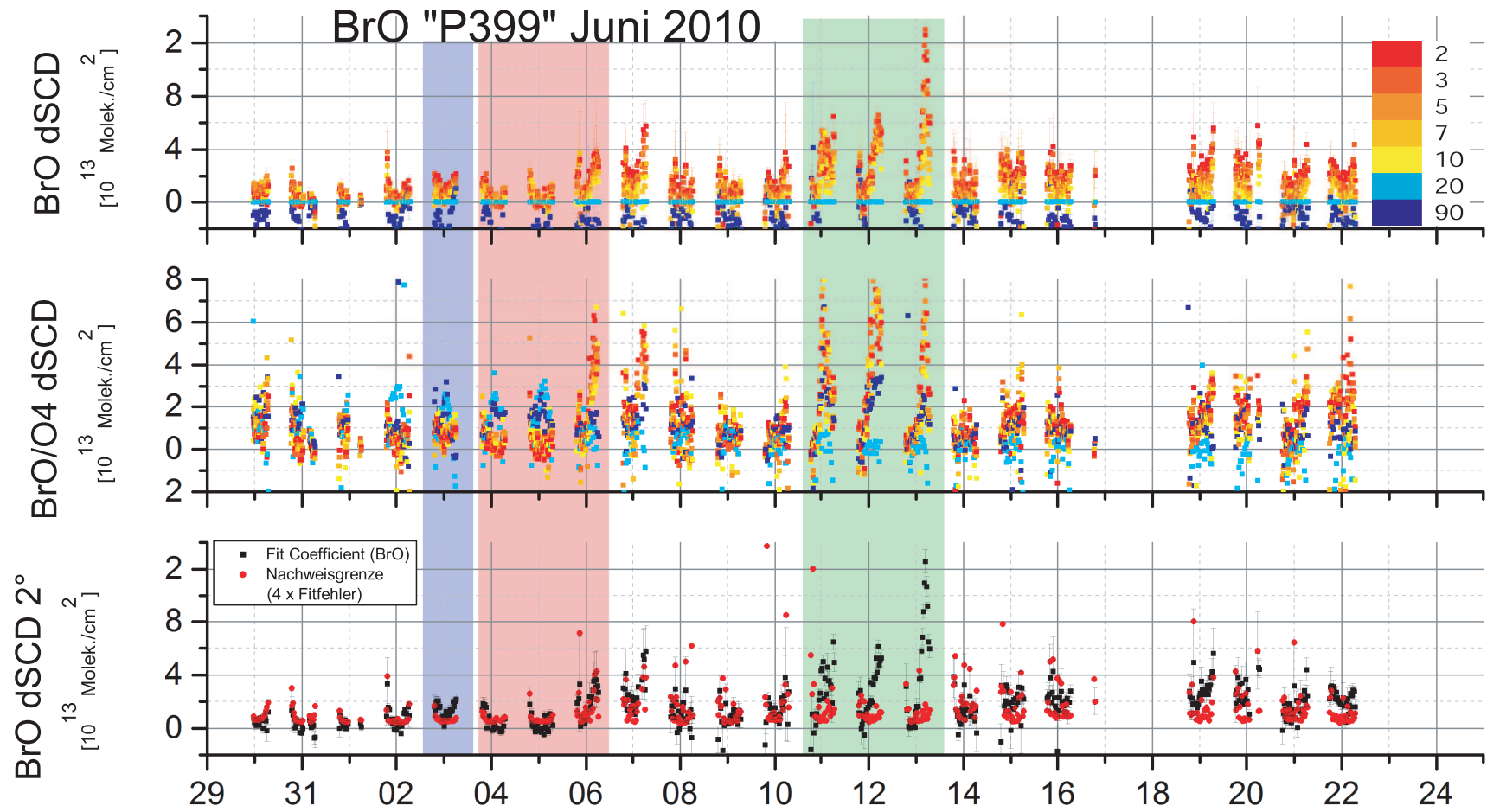
An den rot markierten Tagen befand sich die Poseidon in direkter Nähe der Kap Verden. Leider sind alle Tagen nicht sonderlich gut zur Diskussion der Umgebungsbedingungen geeignet, da nie ein gesamter Tagesgang in Inselnähe gemessen werden konnte.

Am Mittag des 5. Juli lief die Poseidon in den Hafen von Mindelo. Dort wurde das Langpfadsystem entladen und ein Teil der Besatzung wechselte. Am Abend des 5. Juli lief die Poseidon wieder aus. In den frühen Morgenstunden des 6. Juni passierte die Poseidon die Insel Sal, auf der Robert Holla zu dieser Zeit an der Küste mit einem mobilen MAX-DOAS Instrument Vergleichsmessungen tätigte.

- Küstennahe Flachwassergebiete (grün markiert in Abb. 8.48)

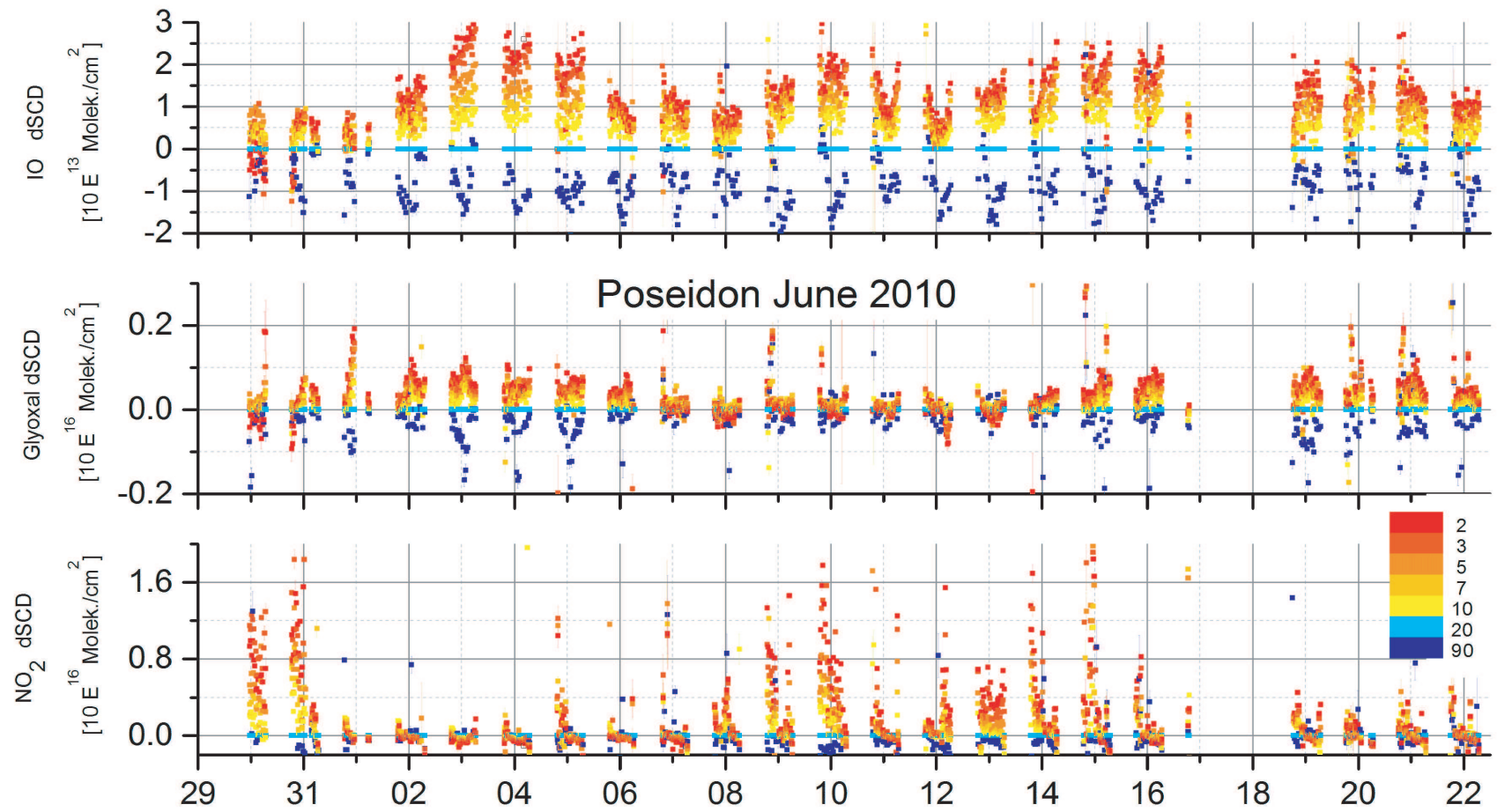
An den grün markierten Tagen befand sich die Poseidon sehr nahe an der Küste im flachen Wasser. In dieser Region kam kaltes Tiefenwasser an die Oberfläche. Dies erkennt man an den niedrigeren Wassertemperaturen (Abb. 8.37) und am vermehrten Auftreten von Phytoplankton (vgl. Abb. 8.44). Anhand der Aerosolanalysen (Abb. 8.41) welche Marker für verbrannte Biomasse enthielten und kaum Meersalz Aerosole, erkennt man den kontinentalen Einfluss der Luftmassen.

Die für die Auswertung verwendeten Auswertebereiche und Literatur-Wirkungsquerschnitte können Tabelle 8.2 entnommen werden. Die Einstellungen im DOASIS Fitzenario sind Kapitel 7.0.4 zu entnehmen und gleichen den Einstellungen der anderen hier aufgeführten MAX-DOAS-Parameter.

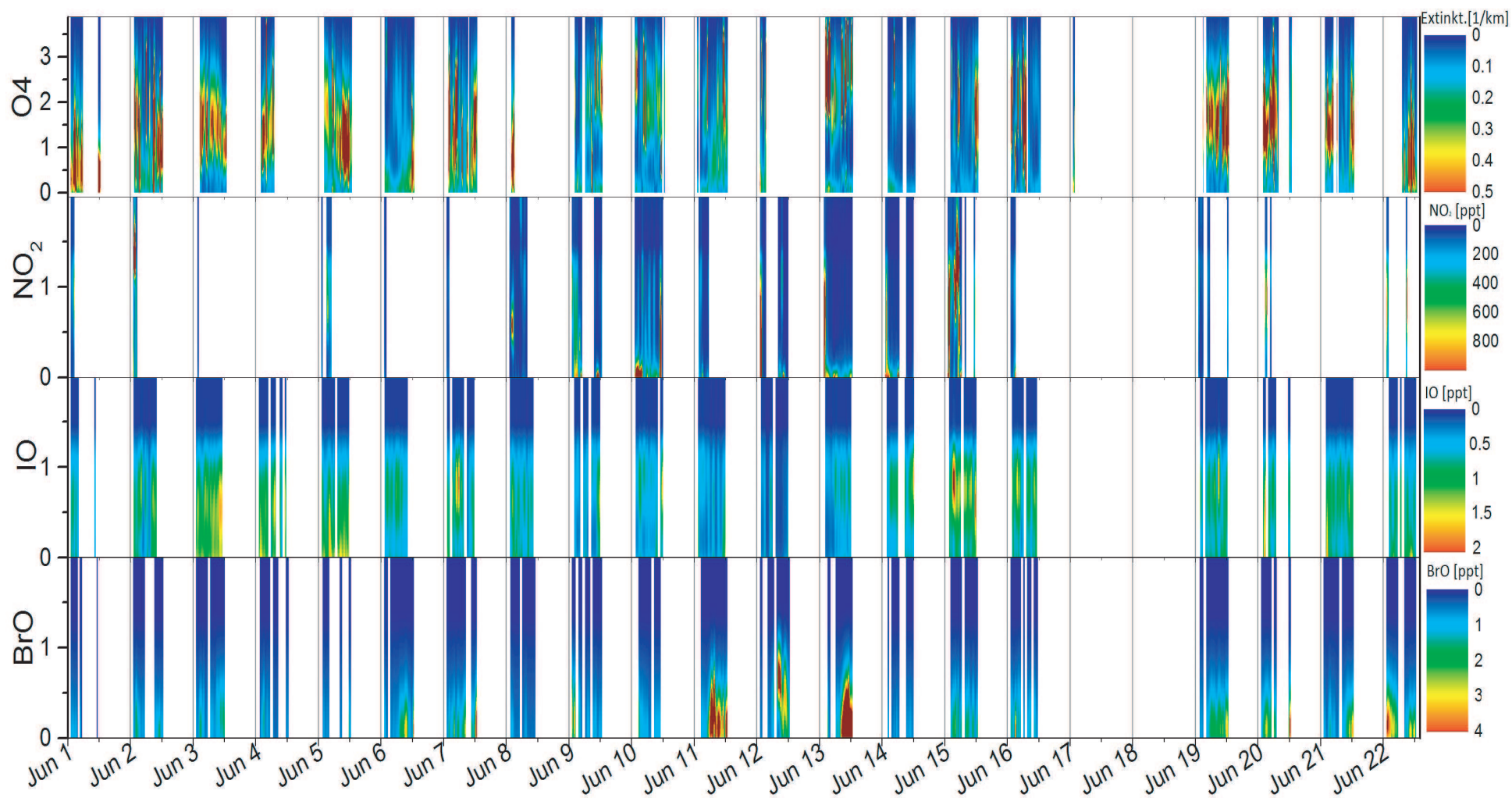


**Abbildung 8.46:** Bromoxid-Messungen auf P399 angegeben in Säulendichten (dSCD) ausgewertet gegen eine 20°-Referenz (gemessen von K. Grossmann).





**Abbildung 8.47:** IO-, O<sub>4</sub>- und Glyoxal-Messungen auf P399 angegeben in Säulendichten (dSCD) ausgewertet gegen eine 20°-Referenz (gemessen von K. Grossmann).

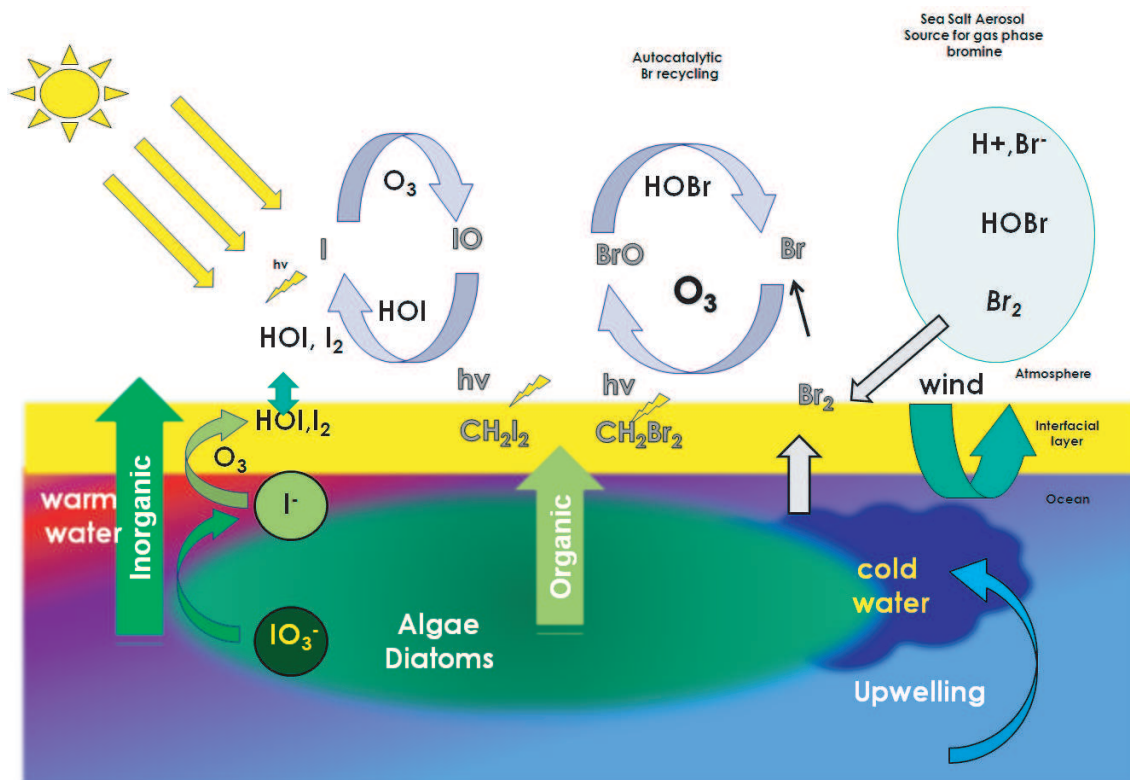


**Abbildung 8.48:** Vertikal-Profile der Gemessenen Spurengase





## 9 Diskussion



**Abbildung 9.1:** Schema der wichtigsten Halogen-Freisetzungsmechanismen.

2008 publizierte [Read et al. (2008)] die ersten Messungen reaktiver Halogenverbindungen auf den Kap Verdischen Inseln. Die in der Veröffentlichung enthaltenen Jahresgänge von Iodoxid und Bromoxid waren überraschend hoch und beflügelten eine Diskussion, ob der Ausstoß reaktiver Halogenverbindungen aus dem Ozean nicht erheblich größer ist als bisher angenommen, da diese Messungen angeblich repräsentativ für den freien Ozean sein sollten.

In der Folge wurden noch viele weitere Messungen von Halogenverbindungen und deren möglicher Quellen durchgeführt. In der folgenden Diskussion werden alle Messungen von den reaktiven Halogenverbindungen Iodmonoxid ( $\text{IO}$ ) und Brommonoxid ( $\text{BrO}$ ), welche in dem Gebiet um die Kap Verdischen Inseln und um das Mauretani-sche Auftriebsgebiet von 2006 bis 2011 durchgeführt wurden, in einen gemeinsamen Kontext gebracht.

## 9.0.6 Diskussion CVAO DOAS-Messungen

### Iodoxid

Die hohen IO-Mischungsverhältnisse (VMR) von  $\approx 1\text{--}2$  pptv [Read et al. (2008)], welche mittels des Lang-Pfad-DOAS der University of East Anglia (UEA-LP-DOAS) gemessen wurden, stellten die existierenden Modelle über die Bildung von Iodmonoxid vor große Probleme, da solche hohen IO-Konzentrationen mit den derzeit existierenden Modellen nicht reproduziert werden konnten. Die gemessenen Konzentrationen der organischen Halogenverbindungen [Quack et al. (2004), Quack et al. (2007b), Ziska et al. (2013)], welche als Vorläufer gelten, waren zu gering.

Daraufhin wurde eine zusätzliche  $I_2$ -Quelle gefordert [Jones et al. (2010)], welche in der Lage ist, durch Umwandlung mit Ozon die erwarteten IO-Konzentrationen zu erzeugen.

Die Forderung nach einer zusätzlichen  $I_2$ -Quelle war nach der vorliegenden Datelage zwar folgerichtig, jedoch konnten Messungen des IUP Heidelberg durchschnittliche IO-Konzentrationen von  $1\text{--}2$  pptv nicht bestätigen. Weder die MAX-DOAS-Messungen (von Nov. 2006 bis Juni 2011) noch die LP-DOAS-Messungen (von Juni 2010 bis November 2010) konnten solche hohen IO-Konzentrationen messen.

### Tagesgang

Ein Vergleich des mittleren Tagesgangs zwischen UEA-LP-DOAS und HD-MAX-DOAS zeigt starke Unterschiede. Während die HD-MAX-DOAS-Messungen einen U-förmigen Tagesgang mit IO-Maximalwerten morgens und abends und einem Minimum am Mittag aufweisen, zeigt der mittlere Tagesgang der UEA-LP-DOAS ein ganztägiges Plateau.

Leider kann der IO-Tagesgang der HD-MAX-DOAS-Messungen nicht wie bei den BrO-Messungen von den HD-LP-Messungen bestätigt werden, da die HD-LP-DOAS-IO-Messungen während der gesamten Messdauer unterhalb der Nachweisgrenze von  $0.5\text{--}0.8$  ppt lagen.

Legt man nur die HD-MAX-DOAS-Messungen des IUP Heidelberg zugrunde ( $0.5\text{--}1$  pptv), so liegen auch diese Werte knapp über den durch das Modell [Jones et al. (2010)] vorhergesagten IO-Mischungsverhältnissen. Eine zusätzliche  $I_2$ -Quelle würde auch hier eine bessere Übereinstimmung der CVAO-MAX-DOAS-Messungen mit dem Modell liefern. Neben dem bereits erwähnten Saharastaub könnte hier auch im Wasser gelöstes Iodid fungieren. Dies wird später noch eindringlicher diskutiert.

Obwohl die HD-Lang-Pfad-DOAS- (HD-LP-DOAS)- Messungen der Universität Heidelberg während der gesamten Messdauer unterhalb der Nachweisgrenze ( $0.5\text{--}0.8$  pptv) blieben, bildet dies keinen Widerspruch zu den HD-MAX-DOAS-Messungen, da die MAX-DOAS-Messungen im mittleren Jahresgang ein Minimum im Sommer von  $< 0.8$  pptv vorhersagen, also genau für den Zeitraum in dem das LP-DOAS gemessen hat.

---

## Jahresgang

Die MAX-DOAS-Langzeitmessungen, welche teilweise zeitgleich zu den UEA-LP-DOAS-Messungen durchgeführt wurden und auch im Rahmen der Fehler mit den UEA-LP-DOAS-Messungen vereinbar sind, zeigen nach der Mittelung der Messwerte niedrigere IO-Konzentrationen als die Mittelwerte der UEA-LP-DOAS-Messungen. Wie diese hohen IO-Konzentrationen [Read et al. (2008)] aus den Einzelmessungen [Mahajan et al. (2008)] hervorgehen, konnte jedoch nicht geklärt werden.

Vergleicht man den IO-Jahresgang der UEA-LP-Messungen mit dem HD-MAX-DOAS-Messungen, so zeigen beide ein Maximum im November 2006 (1 pptv HD-MAX-DOAS und 2 pptv UEA-LP-DOAS). Jedoch zeigen die HD-MAX-DOAS-Messungen ein Minimum (0.7 pptv) im Juni 2007 und die UEA-LP-DOAS-Messungen ein weiteres Maximum (2 pptv) im April 2006. Unter der Annahme, dass der generelle Verlauf beider Messungen korrekt ist, bedeutet dies, dass die IO-Emissionen keinen einheitlichen Jahresgang besitzen, sondern jahreszeitlich stark variieren.

Warum die IO-Konzentrationen einen Jahresgang besitzen, kann hier nur vermutet werden. Es könnte jedoch mit dem Eintrag von Saharastaub zusammenhängen, welcher im Frühjahr ein Maximum besitzt (Abb. 8.10) [Carpenter et al. (2010), Mueller et al. (2010)]. Saharastaub kann sowohl Methyliodid freisetzen [Batsaikhan (2007), Williams et al. (2007)], als auch Iodid deponieren [Baker et al. (2000)], welches in Verbindung mit Ozon zu  $I_2$  umgewandelt werden kann [Carpenter et al. (2013)]. Das  $I_2$  wird durch Sonnenlicht photolysiert und reagiert mit Ozon zu Iodmonoxid.

Dass Iodid eine Quelle für atmosphärisches Iod bzw. reaktives Iodmonoxid darstellt, wird von den Messdaten der MAX-DOAS-Schiffsmessungen (P 348, Atalante 2008 und P 339) indirekt bestätigt. Die Messkampagnen werden anschließend diskutiert.

## Bromoxid

### Tagesgang

Im Gegensatz zu den IO-Messwerten zeigen die BrO-Messwerte auf den Kap Verdischen Inseln zwischen HD-LP-DOAS, HD-MAX-DOAS und UEA-LP-DOAS sowohl qualitativ als auch quantitativ eine gute Übereinstimmung. Lediglich der mittlere Tagesgang zeigt die gleichen Unterschiede wie bei dem oben diskutierten IO-Tagesgang. Auch hier steht ein U-förmiger Tagesgang (Messungen HD-MAX-DOAS) einem Plateau (UEA-LP-DOAS) gegenüber. Der U-förmige Tagesgang wird hier jedoch durch die Messungen des HD-LP-DOAS untermauert, die von Juni 2010 bis November 2010 durchgeführt wurden und ebenfalls morgens und abends ein Maximum sowie ein relatives Minimum in den Mittagsstunden aufweisen.

Aus den HD-LP-DOAS-Einzelmessungen ist auch gut erkennbar, dass der mittlere Tagesgang nicht durch viele relativ gleichförmige Tagesgänge generiert wird, sondern eine sehr hohe tägliche Varianz in den BrO-Konzentrationen gemessen wird, mit Maximalwerten von bis zu 5 pptv BrO. Dies widerspricht auch der Schlussfolgerung von [Read et al. (2008)], dass es sich bei den Kap Verden BrO-Messungen nicht um einen Hintergrund-Wert handelt, der typisch für den freien Ozean ist, sondern

vielmehr, dass die BrO-Konzentrationen durch lokale Quellen verursacht werden, welche wechselhaft und sehr variabel sind.

Betrachtet man die Situation auf der CVAO, so stellt man fest, dass die Station, welche unmittelbar an der Küste liegt, bei starkem Wellengang mit Meerwasser-Spray eingenebelt wird. Dies liegt an der Beschaffenheit der Küste. Dort wird in kleinen Kavernen gesammeltes Wasser als mehrere Meter hoher Geysir ausgeblasen. Der feine Meerwassernebel dieser Ausstöße legt sich durch die konstanten auflandigen Winde auf dem rund um die Station existierenden Lavagestein ab und bildet dort eine dünne Salzkruste. Dies könnte eine sehr effektive Quelle für einen anorganischen BrO-Freisetzungsmechanismus darstellen (siehe Kapitel 2). Kammernmessungen von Joelle Buxmann [Buxmann et al. (2012)] zeigen, dass Meersalz in Verbindung mit Ozon und solarer Einstrahlung große Mengen an BrO erzeugen können.

### Jahresgang

Der aus den HD-MAX-DOAS Daten (Dez. 2006 - Feb. 2008) generierte BrO-Jahresgang zeigt ein Maximum im Juni 2007 von  $\approx 1.5$  pptv und ist somit um ein halbes Jahr gegenüber dem IO-Maximum verschoben. Dies zeigt, dass der BrO- und IO-Jahresgang der HD-MAX-DOAS-Messungen nicht durch Unterschiede in den Sichtbedingungen und somit in den Lichtwegen der Einzelmessungen generiert wird. Selbst wenn ein jahreszeitlicher Unterschied in den Sichtweiten bzw. in den Lichtwegen entsteht, würde dies ein relatives Minimum bzw. Maximum für beide Spurengase verursachen, da diese immer zeitgleich gemessen werden. Da jedoch Maximum sowie Minimum der beiden Spurengase genau um ein halbes Jahr verschoben sind, kann ein solcher Effekt nicht für beide Jahresgänge verantwortlich sein.

Die Ursachen für das Bromoxid-Maximum im Jahresgang sind wie auch im Falle von Iodoxid unklar. Jedoch könnte der oben erwähnte Freisetzungsmechanismus von BrO aus Meersalz, Ozon und Sonneneinstrahlung durch die erhöhte Sonneneinstrahlung im Sommer etwas ausgeprägter sein. Auch können die biologischen Bedingungen (Algenwachstum) im flachen Küstenwasser vor der Station eine Ursache darstellen. Leider liegen keine Messdaten von Chlorophyll a vor der Station vor. Jedoch existieren Messungen von organischen Verbindungen direkt vor der CVAO-Station und von der gesamten P399-Schiffskampagne, gemessen von der Arbeitsgruppe um Birgit Quack des IFM Geomars (Abb. 8.35). Die gemessenen Konzentrationen an  $CHBr_3$  in der Atmosphäre vom 04.06.2010 bis 08.06.2010 übersteigen mit 14 pptv sogar die während der P399 gemessenen Konzentrationen von 11 pptv im biologisch sehr aktiven Auftriebsgebiet. Auch diese Messungen widerlegen, dass Messungen von reaktiven Halogenverbindungen auf der CVAO repräsentativ für den freien Ozean gültig sind. Ganz im Gegenteil. Die Küste vor der CVAO muss vielmehr als Brennpunkt für BrO betrachtet werden. Außerdem sollten diese Daten nicht verwendet werden, um globale Emissionen zu berechnen, da die BrO-Konzentrationen den Durchschnittswert der freien Ozean-Emissionen um ein Vielfaches übersteigen und, wie in der Folge noch gezeigt wird, die CVAO mehr als Einzelfall vergleichbar mit Auftriebsgebieten zu betrachten ist.

### LP-DOAS

---

Die Messungen des LP-DOAS-Systems waren äußerst wichtig für die Interpretation aller Messwerte. Da das Langfad-System unabhängig von Eichungen ist und auch keine modellierten Lichtwege benutzt, kann man LP-Messungen direkt Mischungsverhältnisse entnehmen. Ein Vergleich von den LP-DOAS-Messungen mit den Multimax-DOAS-Messungen zeigt gute Übereinstimmungen im Rahmen der Fehler unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Blickrichtungen beider Instrumente. Dem Vergleich kann weiterhin entnommen werden, dass ein durchschnittlicher Lichtweg von 10 km für die MAX-DOAS-Systeme unter einem Elevationswinkel von 2° außer bei extremen Sichtverhältnissen wie Saharastaub-Ereignissen eine gute Näherung darstellt.

Bromoxid:

Die Messung von Bromoxid zeigt einen Tagesmittelwert von 1 ppt BrO mit einem mittleren Maximum von 2 ppt kurz nach Sonnenaufgang und einem weiteren Nebenmaximum von 1,3 ppt bei Sonnenuntergang. Obwohl in den gemittelten Daten (Abb. 8.21) der Tagesgang von Bromoxid recht kontant bei einem ppt erscheint, unterliegen die Bromoxid-Werte großen Schwankungen mit Maximalwerten von 5 ppt meist in den Morgenstunden. Die Absenkung in den Mittagstunden ist von einem Anstieg der Formaldehydkonzentrationen begleitet, welcher den Abbau von Bromoxid auch verursachen könnte. Die Betrachtung der Einzelmessungen (Abb. 8.23 bis Abb. 8.24) zeigt, dass bei der Interpretation der gemittelten Daten zu beachten ist, dass die Einzelmessungen oft weit von den Mittelwerten abweichen. Dies lässt sich auch an der recht hohen Standardabweichung der Mittelwerte erahnen, welche statt dem Messfehler bei den gemittelten Daten eingezeichnet ist.

Höhenprofil von BrO:

Zwischen den Reflektoren bis 100 m sind keine Konzentrationsunterschiede in den Einzelmessungen erkennbar. Auf den höchstgelegenen Reflektor Monte Verde erkennt man jedoch einen geringfügigen Gradienten. Betrachtet man die Einzelmessung (Abb. 8.24) und nur Messungen bei denen auf alle Reflektoren gleichzeitig gemessen werden konnte (Abb. 8.22), fällt dieser Effekt deutlich geringer aus.

Auch zeigt der Lichtweg Baia, welcher über die komplette Bucht und somit weiter abseits der brandenden Küste verlief, in der Statistik etwas geringere BrO-Konzentrationen. Jedoch ist die Statistik bei den simultanen Messungen nicht sonderlich aussagekräftig, da nicht viele gemeinsame Messwerte existieren. Daher sollten diese Abweichungen nicht überinterpretiert werden. Anhand der Messungen ist eine Abnahme der BrO-Konzentration mit der Höhe über 100 m nicht eindeutig zu belegen. Bis 100 m ist sind die Luftmassen nachweislich gut durchmischt.

### 9.0.7 Diskussion Schiffs-Messungen

Im Zeitraum von 2006 bis 2010 wurden drei Schiffs-Messkampagnen (P348 Feb. 2007, Atalante 3. Febr. 2008 und P399 Juni 2010) durchgeführt. Bei den Kampagnen variierten die gemessenen Iodmonoxid-Säulen nur geringfügig um einen Wert von  $dSCD-IO \approx 2 \cdot 10^{13} \pm 1 \cdot 10^{13} \frac{Molek.}{cm^2} \approx 1 \text{ pptv} \pm 0.5 \text{ pptv}$ .

Die Messwerte von BrO hingegen waren stark von der marinen Umgebung abhängig. Sie sind auf dem offenen Ozean mit einem Maximum von  $2 \cdot 10^{13} \approx 0.8 \text{ pptv}$  mehr als eine Größenordnung geringer als in den Küstengebieten Mauretaniens mit maxima-

len BrO-Säulen von dSCD  $2,2 \cdot 10^{14} \frac{\text{Molek.}}{\text{cm}^2} \approx 16$  pptv und steigen mit zunehmender biologischer Aktivität und dem damit verbundenen Anstieg an organischen Halogenverbindungen.

Aufgrund der stark verbesserten Instrumente sind die Messungen von der P399-Kampagne (Juni 2010) mit sehr viel geringeren Fehlern belastet. Weiterhin sind von der P399 Kampagne eine Vielzahl weiterer Parameter, welche die Quellen reaktiver Halogenverbindungen beeinflussen, vorhanden (z.B. Aerosolanalyse und organische Halogenverbindungen). Aus diesem Grund werden in der anschließenden Diskussion hauptsächlich die Messungen der P399 verwendet und nur partiell auf Daten der restlichen Fahrten zurückgegriffen.

### P399 Schiffs-Messungen (Drive Kampagne Juni 2010)

#### Bromoxid

Als Erklärung für die höheren BrO-Konzentrationen im küstennahen Auftriebsgebiet kommen mehrere Mechanismen in Frage:

1. Biologische Emissionen (Mikroalgen) von kurzlebigen organischen Halogenverbindungen, welche die Freisetzung von Halogenverbindungen fördern z.B.  $\text{CH}_2\text{Br}_2$
2. Freisetzung aus Meersalz Aerosolen.
3. Anorganische Emissionen aus dem kalten Tiefenwasser (Uppwelling) von direkten BrO-Vorläufern wie  $\text{Br}_2$ .
4. Biologische Emissionen von Küstenbewuchs (Seegrass etc.).
5. Kontinentale Freisetzungen, welche auf den Ozean transportiert werden.
6. Kontinentale Emissionen von Spurenstoffen, welche die Freisetzung von Halogenverbindungen fördern.

Diskutieren wir diese anhand von Fallbeispielen und klassifizieren wir Indikatoren für die entsprechenden Parameter:

zu 1.) Mikroalgen können durch die Färbung des Wassers aufgrund ihres Chlorophyll-(Chla) Gehaltes und die dadurch verursachte Grünfärbung des Wassers nicht nur durch Wasseranalysen sondern auch mittels Satellitenbildern recht gut ermittelt werden. Daher ist die Wasserfarbe bzw Chla-Konzentration im allgemeinen ein recht brauchbarer Indikator für biologische Aktivität. Bei der P399-Fahrt 2010 wird Chla als Parameter für Mikroalgen verwendet.

Zu 2.) Die Menge an Meersalz-Aerosolen kann durch den absoluten Natriumgehalt (Aero Na) der Aerosole abgeschätzt werden, welcher durch chemische Analyse der Aerosole während der P399 bestimmt wurde [Baker et al. (2000)]. Eine Parametrisierung durch die Windgeschwindigkeit, ist auch denkbar, jedoch gerade in den Küstengebieten recht ungenau, da die Luftmassen durch den recht kurzen Weg über dem Ozean nicht die gleiche Meersalz-Aerosolladung besitzen wie auf dem freien Ozean bei gleichen Windgeschwindigkeiten.

zu 3.) und 4.) und 5.) Diese Mechanismen werden alle als kontinentaler Einfluss zusammengefasst und haben für den freien Ozean eine eher geringe Bedeutung. Da

eine Parametrisierung durch die Windrichtung und Wind-Trajektorien in diesem Gebiet recht ungenau ist, wird der kontinentale Einfluss durch in den Aerosolproben enthaltenes Kalium (Aero K) als Marker für Verbrennung fossiler Brennstoffe benutzt, sowie Calcium (Aero Ca) als Marker für Saharastaub. Man könnte auch  $NO_2$  aus den MAX-DOAS-Messungen als Marker für Verbrennungsprozesse verwenden, jedoch ist die Verwechslungsgefahr von kontinentalen Verbrennungsprozessen mit der Abgasfahne des Schiffs-Dieselmotors sehr groß.

Da keiner der genannten Parameter alleine die Variationen und Konzentrationen der gemessenen Halogenkonzentrationen eindeutig erklären kann, ist anzunehmen, dass sich das Gesamtvolumen der gemessenen Halogenkonzentrationen aus mehreren Komponenten von Halogen-Quellen und Senken zusammensetzt. Es gilt nun die einzelnen Parameter, welche während der Fahrt gemessen wurden als Quellen oder Senken für die Halogenmessungen zu ordnen.

Zur Lösung eines solchen Problems kann ein lineares Gleichungssystem benutzt werden [Chatterjee and Hadi (1986)]. Hierbei werden die vermuteten Quellen und Senken (durch die gemessenen Parameter) als Koeffizienten der Halogenquellstärke (BrO und IO) verwendet. Die Summe aller Koeffizienten sollte dann den Halogen-Messwert ergeben. Die Koeffizienten werden so variiert, dass die Abweichung von den Halogen-Messwerten, nach der Methode der kleinsten Quadrate, minimiert wird. Dieses Verfahren wird im Folgenden angewandt und als „Vektoranalyse“ bezeichnet.

Da bei der Vektoranalyse unterschiedliche Parameter verwendet werden welche sehr unterschiedliche Größen besitzen, sollten die Parameter vorher Normiert werden. Die Wahl der Normierung hat großen Einfluss auf die Ergebnisse der Vektoranalyse und sollte gut bedacht werden. Eine mögliche Parametrisierung ist eine Normierung auf die im Messzeitraum aufgetretene Differenz von Minimum und Maximum nach Gl. 9.2. Jedoch haben Parameter mit sehr kleiner Varianz einen sehr großen Einfluss auf das Ergebniss. Darum wurden hier für die Vektoranalyse alle Parameter auf das Maximum der Parameterwerte im verwendeten Zeitintervall normiert (Gl.9.1).

Hierbei stellt  $X_{i_{max}}$  den normierten Parameter dar,  $X_{min}$  das Minimum der jeweiligen Parameters und  $X_{max}$  das Maximum des Parameters.

$$X_{i_{max-min}} = \frac{X_i - X_{min}}{X_{max} - X_{min}} \quad (9.1)$$

$$X_{i_{max}} = \frac{X_i}{X_{max}} \quad (9.2)$$

### Auswahl der Parameter für die Vektoranalyse der P399 Fahrt:

Die Parameter für die Vektoranalyse sollten während der gesamten Dauer der DOAS-Messungen verfügbar sein und wenn möglich in annähernd gleicher Zeitauflösung, da jedem Messwert ein Parameter zugeordnet werden muss. Ist die Zeitauflösung von Messwert und Parameter unterschiedlich, muss der Parameter zum Messwert interpoliert werden. Daher wurden für die Vektoranalyse die Parameter: **Ozon**, **T-Wasser**, **v-Wind** und **Chla** gewählt. Die Wahl der Parameter wird im folgenden Abschnitt diskutiert.

Die bisherigen Erkenntnissen über Halogenfreisetzung legen folgende Parameter nahe:

Die anorganische Halogen-Freisetzung aus **Meersalz-Aerosolen** [Mozurkewich (1995), von Glasow et al. (2002), Sander et al. (2003), Buxmann (2012)]

Als geeigneter Parameter für die Freisetzung aus Meersalzaerosolen erscheint sowohl die Windgeschwindigkeit, als auch die Natrium-Konzentration aus den Aerosolmessungen (**Aero Na**) möglich. Die Aerosolmessungen haben den Nachteil, dass diese Messungen erst am 06.06.2007 begannen und nur einen Messwert pro Tag besitzen. Die **Windgeschwindigkeit** (v-Wind) hat den Nachteil, dass sie nur eine indirekte Messgröße für das Aerosolaufkommen darstellt, jedoch den Vorteil, dass sie während der gesamten Fahrt in hoher Auflösung vorhanden ist. Daher wurde bei der Vektoranalyse des gesamten Messzeitraums **v-Wind** als Parameter gewählt.

Freisetzung aus **organischen Halogenverbindungen**: Hierfür kommen sowohl die direkte Messung von organischen Halogenverbindungen ( $CH_2Br_2$ ) als auch **Chlorophyll a (Chla)** in Frage. Chla hat den Nachteil, dass es nur eine indirekte Messgröße darstellt, bietet jedoch den Vorteil, sehr einfach messbar zu sein. Daher können auch viele andere Datensätze (sogar im Nachhinein mittels Satellitenbildern) auf diesen Parameter hin überprüft werden [Ibrahim (2009)]. Auch sind vom ersten bis zum letzten Tag der Fahrt Chla-Daten vorhanden. Die organischen Halogenverbindungen wurden leider auch erst vom 06.06.2010 ab gemessen und bieten daher ähnlich wie die Aerosole erst ab dem mittleren Fahrtabschnitt die Möglichkeit von Korrelationen. Für die Vektoranalyse wurde **Chla** verwendet.

**Wassertemperatur**: Die Wassertemperatur (T-Wasser) ist ähnlich wie Wind und Chla in sehr guter Zeitauflösung vorhanden. Wie schon gezeigt, kann die Wassertemperatur als Marker für Auftriebswasser und somit für die chemische Zusammensetzung des Wassers (z.B. Iodid-Gehalt) verwendet werden. Außerdem ist die Wassertemperatur (als Farbkodierung) mit dem konstanten Anstieg in Richtung Süden eine sehr schöne Orientierungshilfe in vielen Graphiken. Daher wurde **T-Wasser** als Parameter verwendet.

**Kontinentaler Einfluss** Als Parameter für den kontinentalen Einfluss kann **Kalium (Aero K)** aus der Aerosolanalyse als Marker für Verbrennung von Biomasse verwendet werden. Alternativ kann man auch **Calcium (Aero Ca)** als Marker für Saharastaub verwenden. Die Aerosolanalysen sind leider erst ab dem mittleren Fahrtabschnitt vorhanden. Der kontinentale Einfluss, während der P399, auf die Messdaten ist jedoch nicht sehr groß, da die Luftmassen fast ausschließlich ozeanischen Ursprungs waren. Daher wurde kein Koeffizient für kontinentalen Einfluss in die Vektoranalyse eingebaut.

**Atmosphärische Reaktionen**: Als Marker für atmosphärische Reaktionen kann **Ozon** verwendet werden, da fast alle bekannten Halogenfreisetzungen vom Ozonbudget beeinflusst werden. Jedoch sollte außer bei Extremereignissen (Brom-Explosion) immer ausreichend Ozon in der Atmosphäre für Umsetzungen von Halogenverbindungen sein. Dennoch zeigten Laborexperimente von [Carpenter et al. (2013)], dass die Freisetzung von  $I_2$  aus Iodidlösung unter erhöhter Ozon-Konzentration zunahm.



---

Daher wurde auch **Ozon** in der Vektoranalyse verwendet.

### 9.0.8 Vektoranalyse BrO

Für eine Vektoranalyse der kompletten Fahrt wurden: **Offset, Ozon, v-Wind und Chla** als Parameter ausgewählt. Um die Ergebnisse der Vektoranalyse zu präzisieren, wurde die Fahrt in der Folge in drei Abschnitte unterteilt. Der erste Abschnitt (01.-06.06.2010 - freier Ozean, Abb. 9.3) wurde so gewählt, dass die Wassertemperatur konstant ansteigt und somit kein direkter Einfluss von Auftriebswasser vorhanden sein sollte. Die BrO-Messwerte reichen von  $0 - 2 \cdot 10^{13} \frac{\text{Molek.}}{\text{cm}^2}$  (0-1 pptv) und liegen oftmals unter der Nachweisgrenze. Dieser Abschnitt ist am ehesten repräsentativ für den freien Ozean.

Der zweite Abschnitt (07.-15.06.2010 - Auftriebsgebiet, Abb. 9.4) führt vom noch warmen und vom Auftrieb unberührten Wasser in Mischwasser, weiter in warmes Küstenwasser, in kaltes Auftriebswasser an der Küste und zurück in warmes und vom Auftrieb unberührtes Wasser. Dieser Fahrtabschnitt weist die größten BrO-Variationen auf, von  $0 - 16 \cdot 10^{13} \frac{\text{Molek.}}{\text{cm}^2}$  (0-8 pptv) und eignet sich zum Studium des Auftriebsgebietes.

Der letzte Fahrtabschnitt (16.-24.06.2010 - Ozean mit Küsteneinfluss, Abb. 9.5) stellt einen recht schönen Längsschnitt dar mit stetig sinkenden Wassertemperaturen in nördlicher Richtung. Dieser Abschnitt eignet sich am besten, um Temperatur-Abhängigkeiten zu studieren, da die Wassertemperaturen ohne den Einfluss von Auftriebsereignissen kontinuierlich von 22°C auf 18,5°C absinken. Obwohl große Teile dieses Fahrtabschnittes recht weit von der Küste entfernt sind, erkennt man auf dem Satellitenbild (Abb. 8.44) eine Beeinflussung durch Chlorophyll a. Auf diesem Abschnitt wurden BrO-Konzentrationen von  $2 - 5 \cdot 10^{13} \frac{\text{Molek.}}{\text{cm}^2}$  (1-2 pptv) gemessen.

Um die Korrelationen besser den Ursachen zuordnen zu können, wurde die Vektoranalyse nicht nur auf die gesamte Fahrt angewendet, sondern auch auf die drei oben erwähnten Teilabschnitte (01.-06.06.2010 - freier Ozean, 07.-15.06.2010 - Auftriebsgebiet, 16.-24.06.2010 - Ozean mit Küsteneinfluss).

**Die Abbildungen der Vektoranalyse sind in 3 Bereiche eingeteilt und besitzen folgenden Aufbau:**

- Im oberen Teil der Abbildungen ist die 2°-Elevation der RHS-Messungen und die Wassertemperatur des entsprechenden Fahrtrouten-Abschnitts in eine Karte eingezeichnet. Die Farbkodierung stellt die Höhe des Messwerts dar. Die Größe der Messpunkte wird durch das Verhältnis von Messwert zu Fitfehler des Messwertes dargestellt.
- Im mittleren Teil ist das Ergebnis der Vektoranalyse abgebildet. Das obere Bild zeigt eine Zeitreihe der 2°-RHS-Messung. Die mittels Vektoranalyse berechnete BrO-dSCD ist mit roten Kreuzen eingezeichnet. Darunter ist die Größe der von der Vektoranalyse ermittelten Koeffizienten eingezeichnet.

- Im unteren Teil sind die oben diskutierten Parameter gegen die RHS-dSCD-Werte aufgetragen. Die Wassertemperatur ist farbkodiert und soll dabei helfen, die Datenpunkte der Korrelations-Graphiken besser einer Region zuzuweisen und Auftriebsereignisse zu identifizieren.

### **Übersicht über die Bromoxid-Messung der kompletten Fahrt 01.-24.06.2010 (vgl. Abb. 9.2)**

Die Vektoranalyse in Abb. 9.2 zeigt den größten positiven Koeffizienten für Chla. Somit wäre Chla über die gesamte Fahrt betrachtet die größte Quelle für BrO-Emissionen. Die Windgeschwindigkeit als zweitgrößter positiver Koeffizient spricht für eine BrO-Freisetzung aus Aerosolen.

Die Wassertemperatur hingegen besitzt einen negativen Koeffizienten und wäre somit eine Senke für BrO. Man könnte jedoch, wenn man das Vorzeichen bedenkt, auch kaltes Wasser bzw. Auftriebsgebiete als Quelle interpretieren. Da kaltes Wasser in den Auftriebsgebieten das Algenwachstum und somit die Chla-Produktion fördert, erscheint diese Sichtweise auch plausibel.

Der positive Koeffizient von Ozon ist überraschend, da man diesen in dieser Deutlichkeit anhand der Korrelations-Graphiken mit BrO (im unteren Drittel der Abb. 9.2) nicht so stark eingeschätzt hätte.

### **Bromoxid-Messungen 01.-06.06.2010 „freier Ozean“**

Die Korrelationen im ersten Fahrtabschnitt (01.-06.06.2010, Abb. overview1-7png) zeigen keine signifikanten Korrelationen mit den verwendeten Parametern. Dies liegt zum einen wahrscheinlich daran, dass die BrO-Messwerte sehr niedrig sind und größtenteils unter der Nachweisgrenze liegen, zum anderen daran, dass die Änderungen der Parameter im Messintervall außer bei der Wassertemperatur nicht sehr groß sind. Das zeigt, dass der Einfluss der Wassertemperatur als gering einzuschätzen ist und dass es sich bei Korrelationen mit der Wassertemperatur, welche bei der Betrachtung der gesamten Fahrt auftreten, wohl um eine Kreuzkorrelation mit aus dem Auftrieb bedingten Erscheinungen handelt und die Wassertemperatur an sich keinen Einfluss auf die Bildung von BrO hat. Dies ändert sich für den Fall von Iodoxid, welcher anschließend gezeigt wird. Die Iodoxidbildung steigt mit steigenden Wassertemperaturen stark an.

Die negative Korrelation mit der Windgeschwindigkeit ist wahrscheinlich auf eine Kreuzkorrelation mit den in südliche Breiten abfallenden Ozonwerten zurückzuführen. Chla ist nur zu 1% verglichen mit dem späteren Maximalwert von 12000 ng/l vorhanden und daher nicht signifikant.

### **Bromoxid-Messungen 07.-15.06.2010 „Auftriebsgebiet“**

In der Übersicht des mittleren Fahrtabschnitts (07.-15.06.2010, Abb. 9.4) erkennt man gut das Maximum der BrO-Messwerte im Auftriebsgebiet vor der Mauretischen Küste. Man erkennt jedoch auch, dass der Auftrieb selbst nicht der entscheidende Faktor für die hohen BrO-Messwerte sein kann, da die Poseidon am nächsten

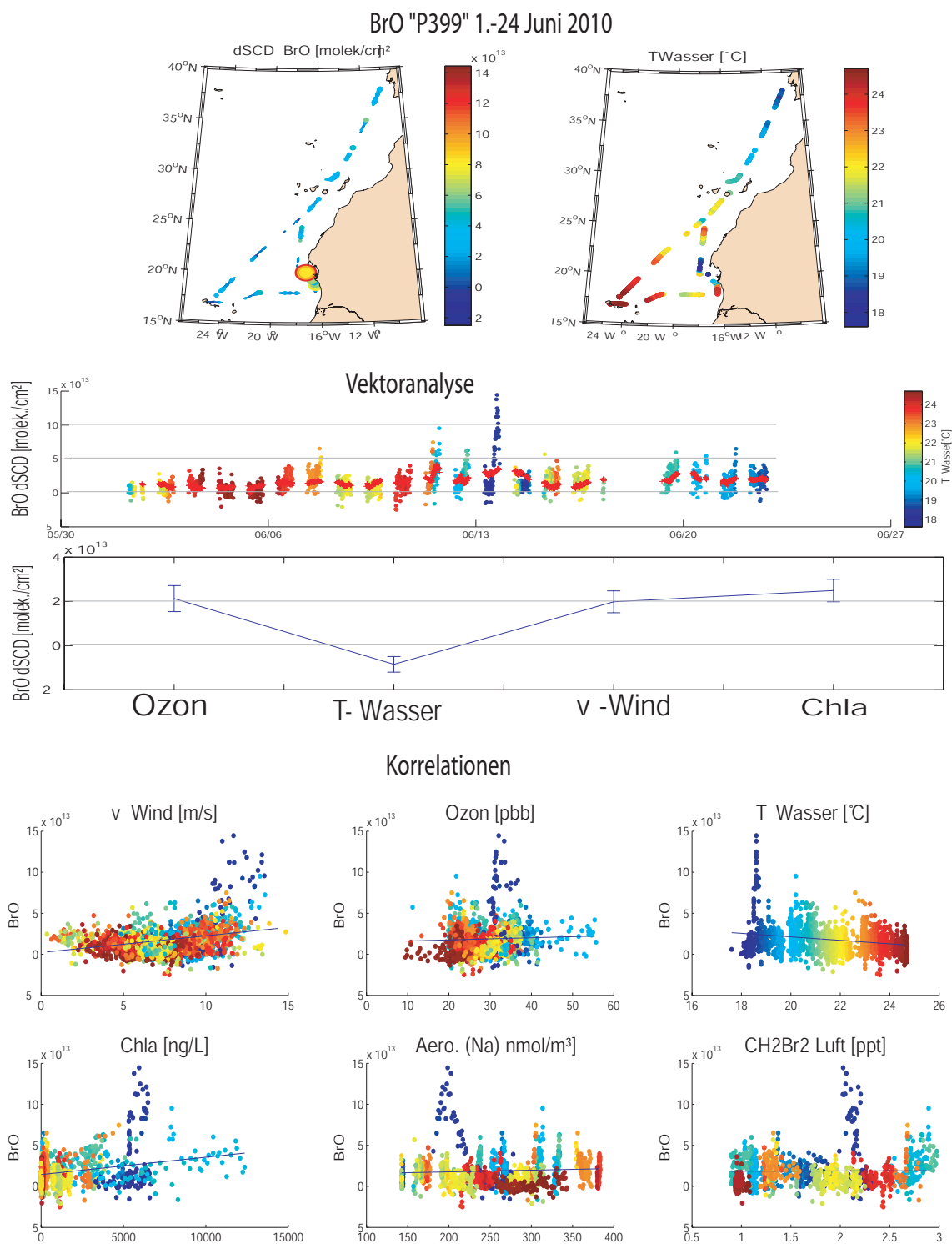
---

Tag (14.06.2010) wieder durch ein Auftriebsgebiet fuhr und die BrO-dSCDs deutlich niedriger waren. Am Abend des 13.06.2010, während des BrO-Maximums, wurden mit die höchsten Windstärken der Fahrt von bis zu 15 m/s gemessen. Die absolute Windrichtung betrug den ganzen Tag 356°-359° (also direkt von Norden). Auch die Trajektorien für diesen Tag (Abb. 12 Appendix) zeigen, dass die Luftmassen entlang der Küste (in diesem Teil der Küste liegt ein weitläufiges Flachwasser-Biotop mit großen Seegras-Wiesen und viel anderer Salzwasser-Vegetation) vom Norden der Schiffsposition kam, während die Luftmassen am 12.06.2010 (Abb. 12 Appendix) mehr über den afrikanischen Kontinent zogen. Das gleiche erkennt man auch an den Aerosolanalysen. Dies ist ein starker Hinweis auf den Einfluss der Küste (Küstenbewuchs) bei dieser Messung.

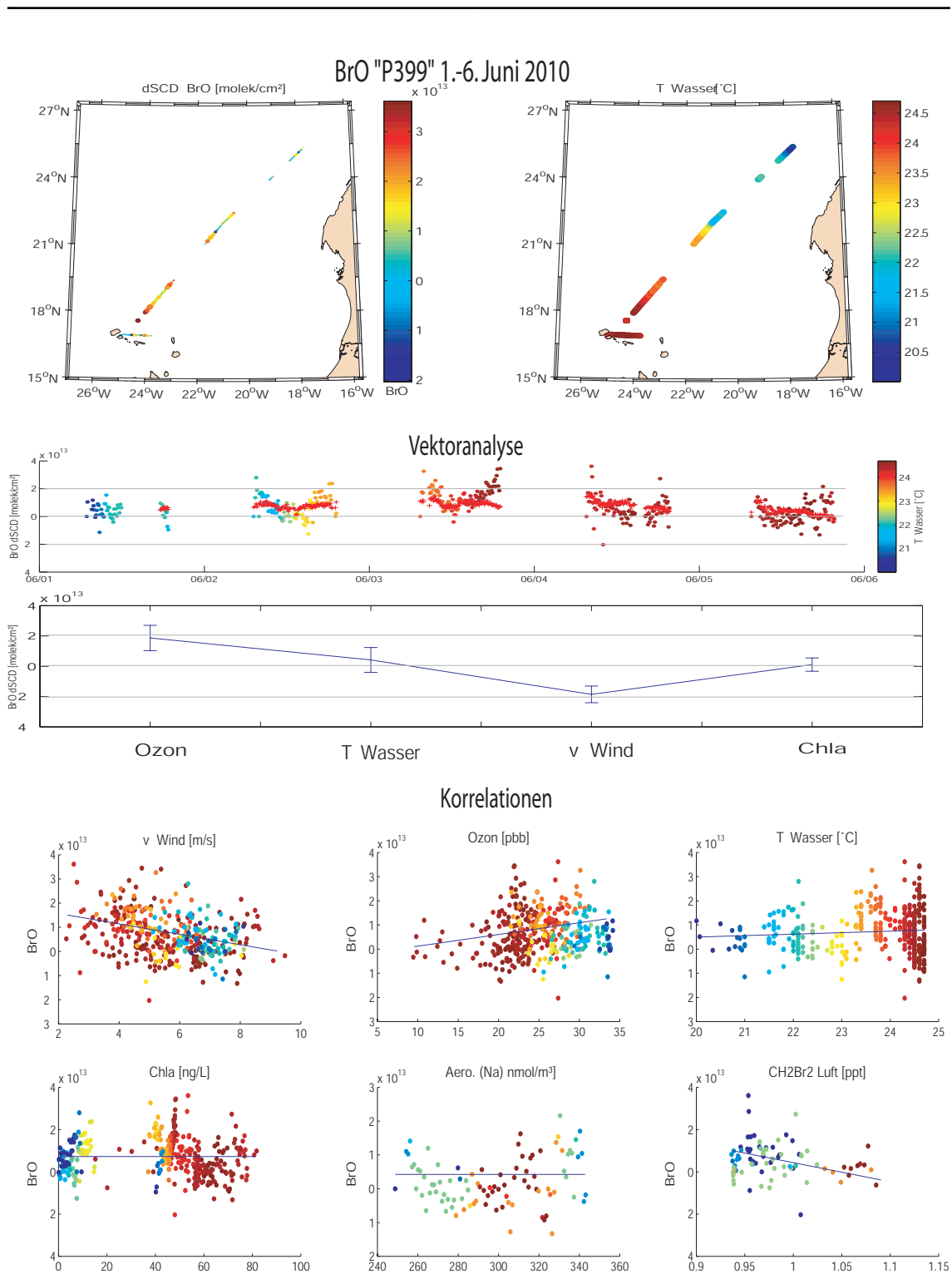
Aus den Korrelations-Graphiken in den Vektoranalysen erkennt man eine Korrelation mit der Windgeschwindigkeit und Chla.

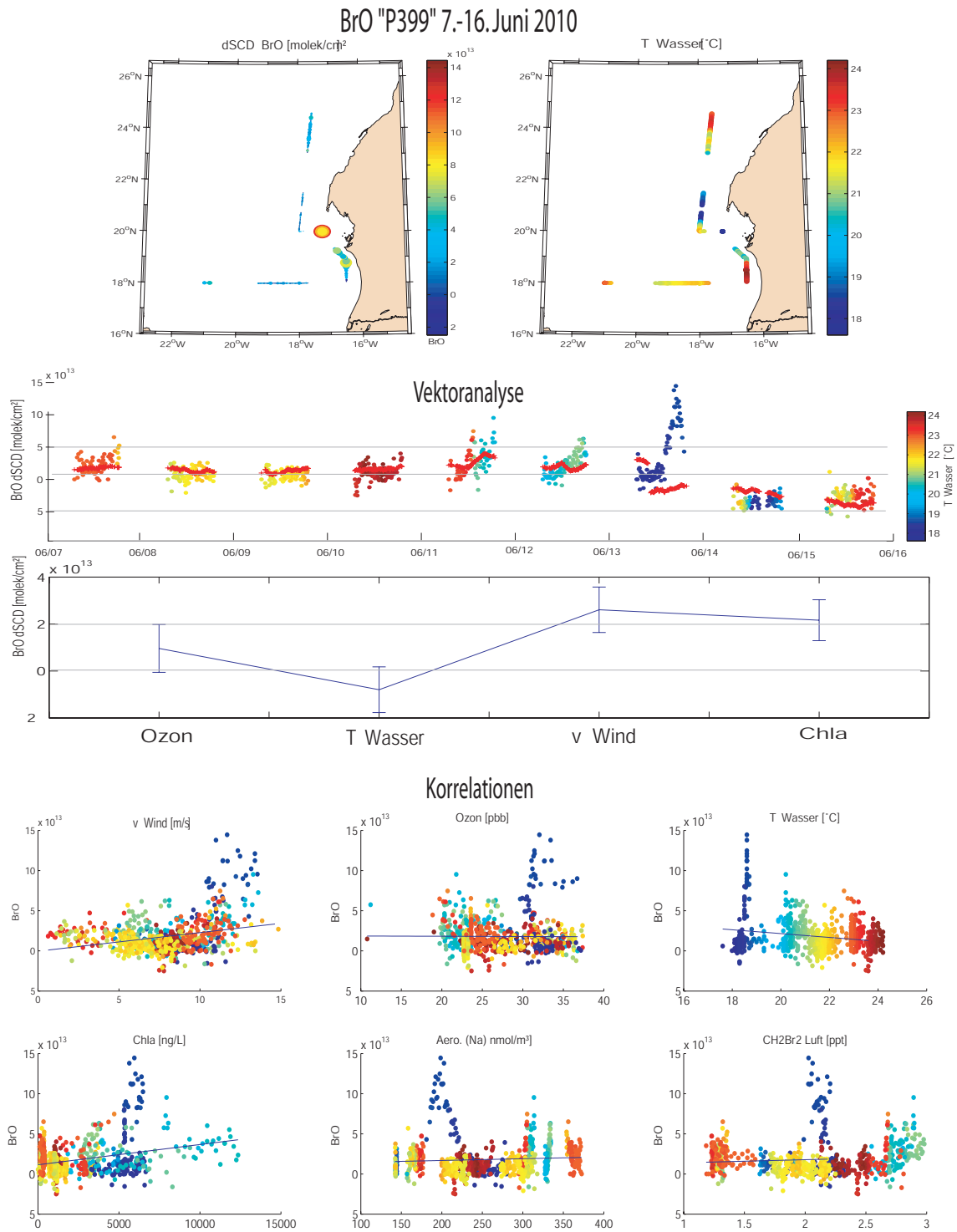
### **Bromoxid-Messungen 16.-24.06.2010 „Küstennähe“**

Im letzten Fahrtabschnitt (16.-24.06.2010, Abb. 9.5) wurden keine 24-Stundenstationen mehr durchgeführt und die Poseidon fuhr stetig mit einem Zwischenstopp auf den Kanarischen Inseln in den Zielhafen nach Figo. Der Verlauf der Wassertemperaturen fiel stetig mit zunehmender nördlicher Breite. Man erkennt hier sehr schön, dass für die BrO-Freisetzung keinerlei Zusammenhang mit der Wassertemperatur besteht. Die Nähe zur Küste sorgt für leicht erhöhte Chla-Werte. In den Korrelations-Graphiken erkennt man eine Korrelation mit Chla. Diese betrifft jedoch nur einen Tag mit höheren Chla-Vorkommen in der Nähe der Kanarischen Inseln.



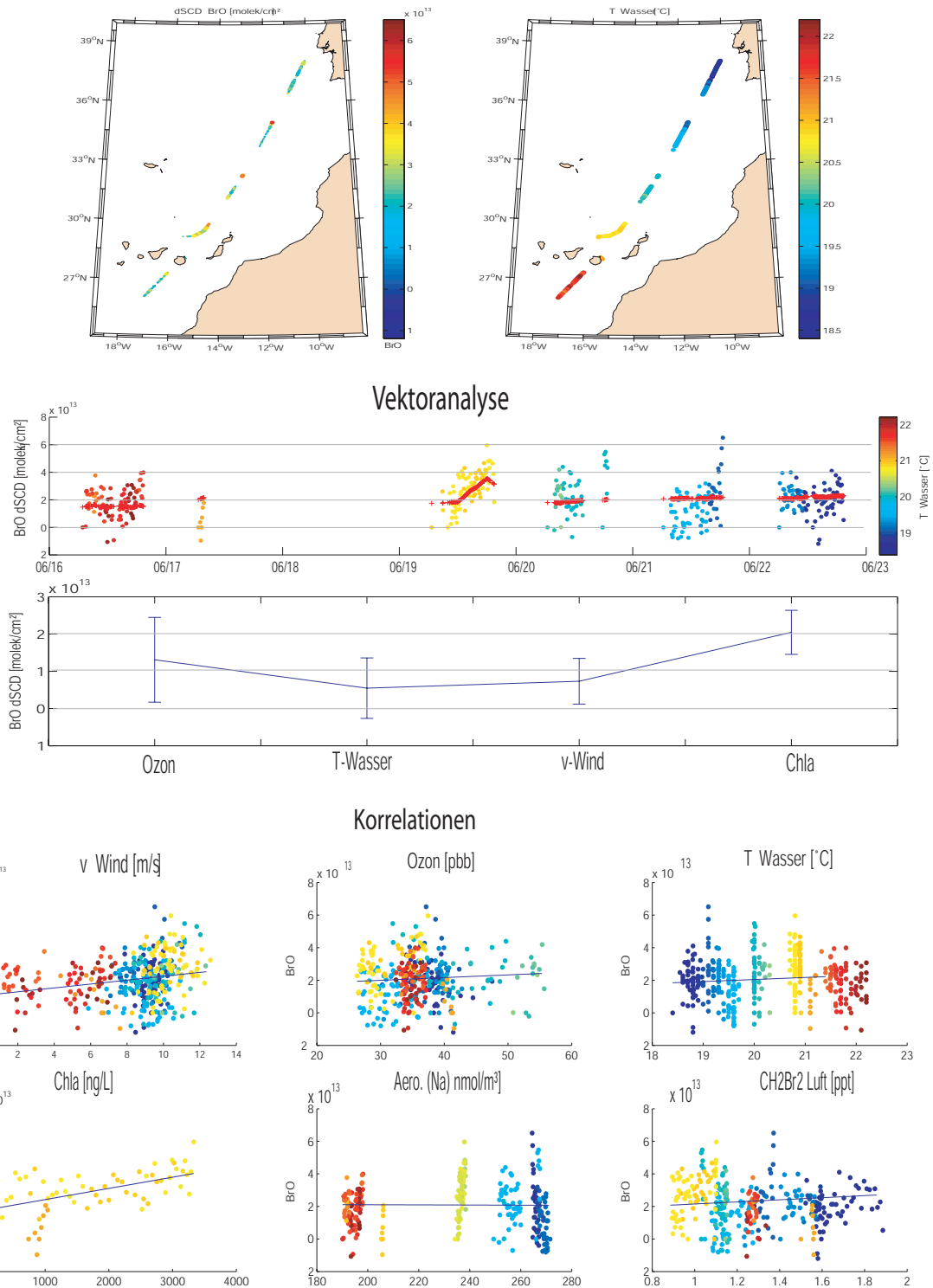
**Abbildung 9.2:** Vektoranalyse und Korrelationen von BrO mit weiteren Parametern während der „DRIVE“ Kampagne 01.-24.06.2010.





**Abbildung 9.4:** Vektoranalyse und Korrelationen von BrO mit weiteren Parametern im offenen Ozean (07.-15.06.2010).

## BrO "P399" 16.-24 Juni 2010



**Abbildung 9.5:** Vektoranalyse und Korrelationen von BrO mit weiteren Parametern im offenen Ozean (16.-24.06.2010).

### 9.0.9 Vektoranalyse Iodoxid

#### Iodoxid komplette Fahrt 01.-24.06.2010 (vgl. Abb. 9.6)

Für die Iodoxid-Messungen zeigen die Korrelations-Graphiken und die Vektoranalyse andere Abhängigkeiten von den Parametern als für die BrO-Diskussion.

Betrachtet man alle Messwerte der Fahrt, so erkennt man aus den Korrelationsgraphiken für die IO-Säulendichten eine negative Korrelation mit den Meersalzaerosolen (Aero Na). Außerdem findet man einen deutlichen Anstieg von IO mit zunehmender Wassertemperatur (Abb. 9.6), welche hier, wie bereits gezeigt, ein Marker für Iodid darstellt.

Dieser Eindruck wird durch die Vektoranalyse unterstützt, welche die Wassertemperatur als stärkste Quelle identifiziert und die Windgeschwindigkeit als größte Senke.

#### IO 01.-06.06.2010 „freier Ozean“ (Abb. 9.7)

Betrachtet man nur die Abhängigkeiten des ersten Fahrtabschnitts (01.-06.06.2010, vgl. Abb. 9.8), so ist die Korrelation von IO mit Wassertemperatur (Iodid) und der Windgeschwindigkeit noch sehr viel deutlicher zu erkennen. Obwohl die Vektoranalyse Chla als Quelle für IO identifiziert, ist dies in den Korrelationsgraphiken nicht erkennbar. Jedoch sind die Chla-Werte mit 150 ng/l auch außerordentlich gering und sollten daher keine große Rolle spielen (hier zeigt die Normierung ihre Schwächen). Weiterhin zeigt sich auch Ozon in der Analyse als Quelle.

#### IO 07.-15.06.2010 „Auftriebsgebiet“ (Abb. 9.8)

Im Auftriebsgebiet ist die Korrelation mit der Temperatur, wie sie im ersten Fahrtabschnitt zu sehen war, nicht mehr zu erkennen. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich darin zu suchen, dass die IO-Freisetzung durch organische Vorläufer wie  $CH_2I_2$ , welche in der Umgebung von Auftriebsgebieten in erhöhten Konzentrationen vorkommen, die geringere IO-Produktion durch im Wasser gelöstes Iodid (welches mit der Wassertemperatur korreliert) teilweise kompensiert. Hierdurch werden die IO-Messwerte nicht auf die niedrigeren Werte abgesenkt, die bei gegebener Temperatur im freien Ozean zu erwarten wären.

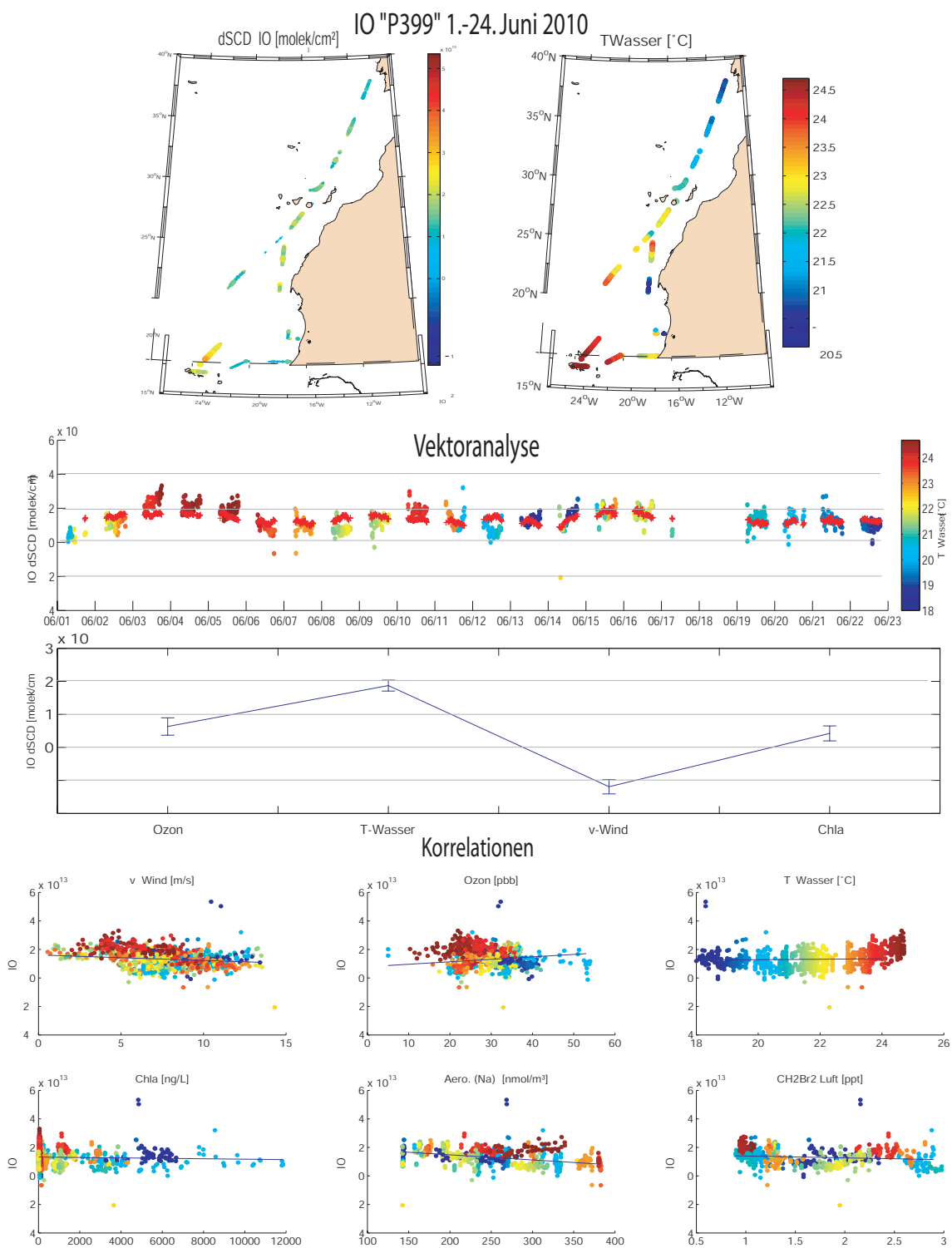
#### IO 16.-24.06.2010 „Küstennähe“ (Abb. 9.8)

Im letzten Fahrtabschnitt erkennt man wie im ersten Fahrtabschnitt einen deutlichen Anstieg der IO-Konzentrationen mit steigender Wassertemperatur. Der Abfall der IO-Konzentrationen mit steigender Windgeschwindigkeit (Abb. 9.9) könnte ebenso den fallenden Wassertemperaturen geschuldet sein wie die negative Korrelation mit Chla bzw.  $CH_2Br_2$  (hier als Marker für organische Halogen-Verbindungen verwendet). Jedoch zeigt sich in allen drei Fahrtabschnitten eine leichte Abschwächung der IO-Konzentrationen mit steigender Windgeschwindigkeit und steigendem Meersalz-Aerosolgehalt (Aero Na). Dies ist ein Anzeichen dafür, dass Meersalz-Aerosole eine



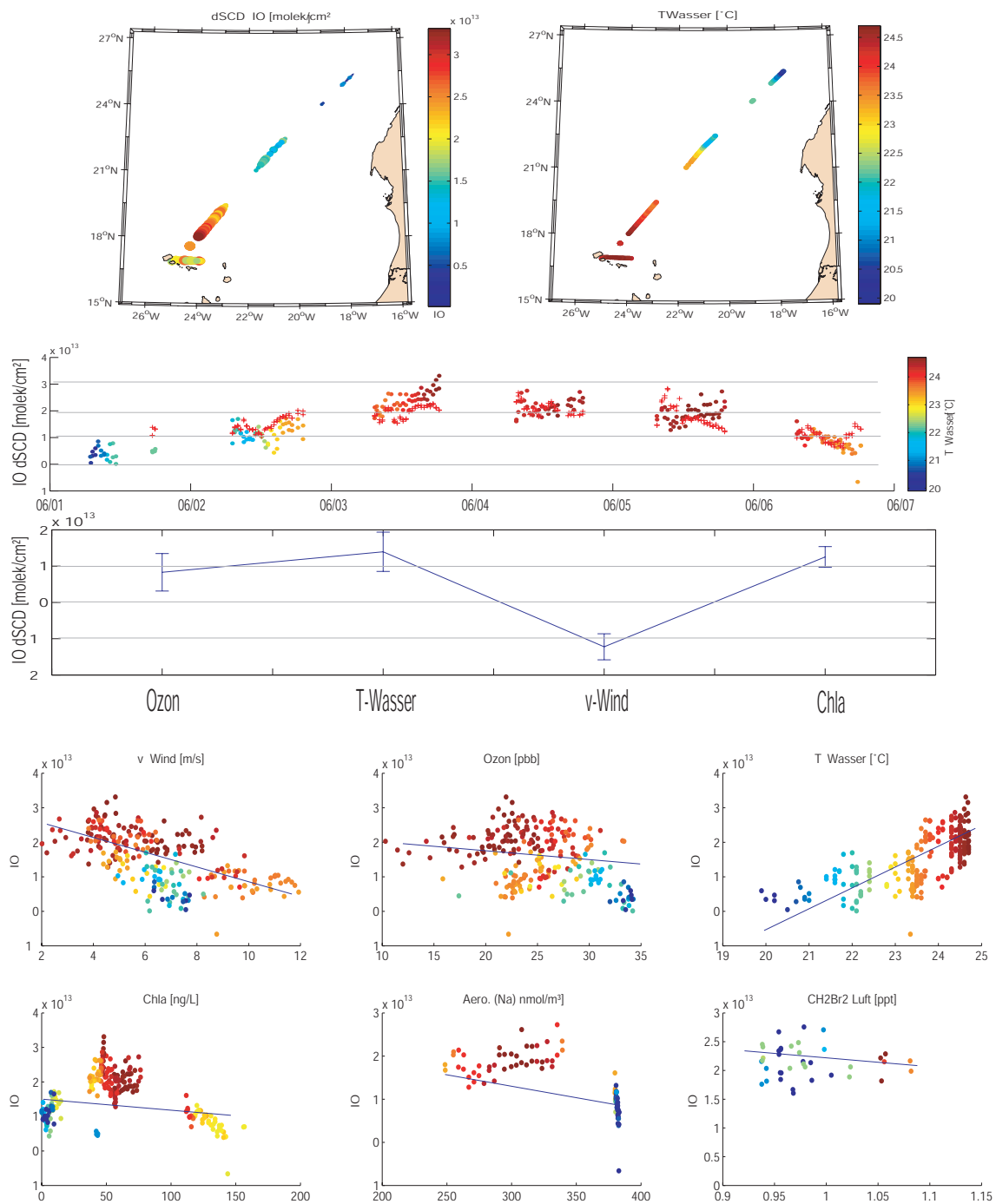
---

Senke für IO darstellen.

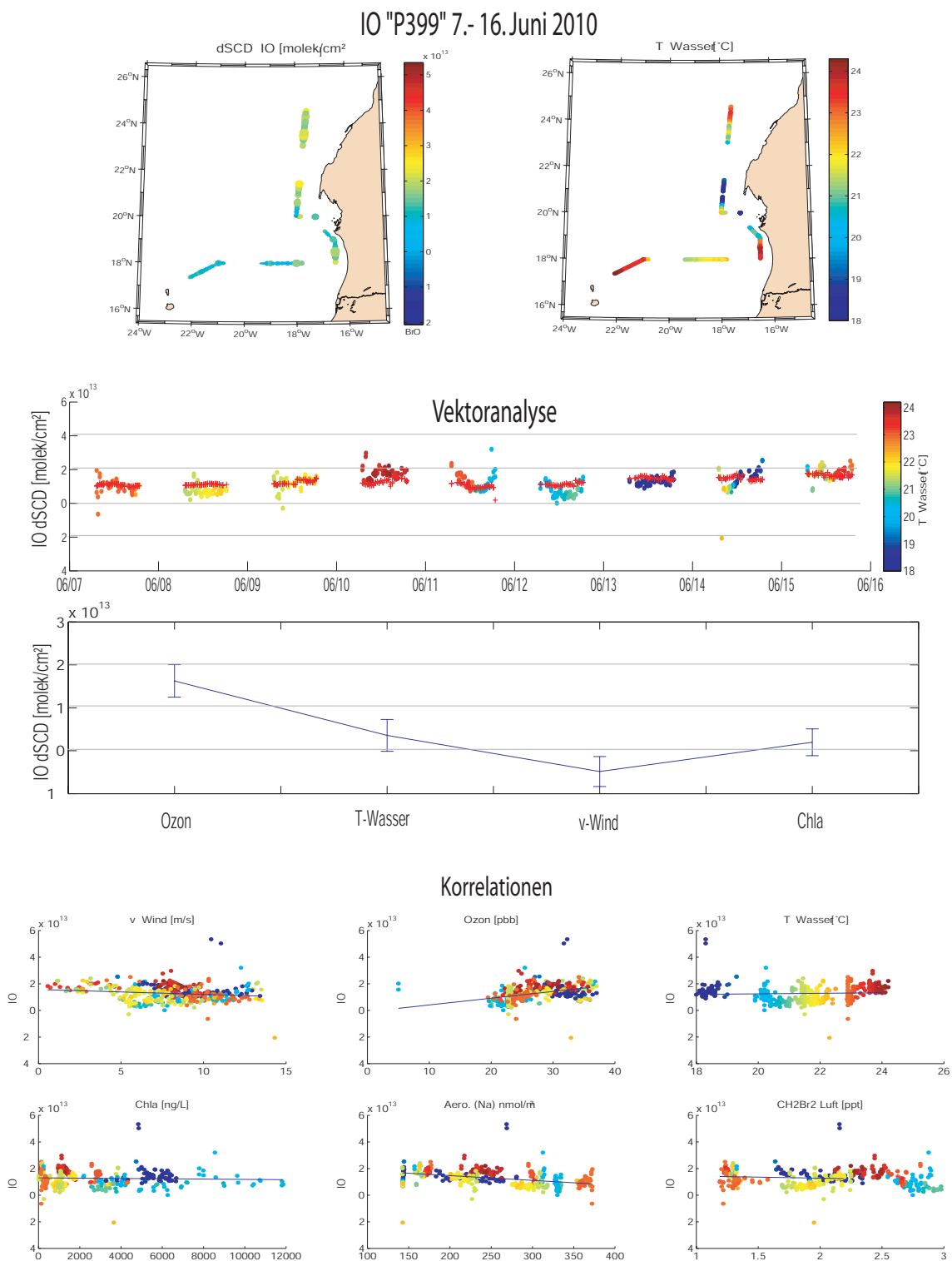


**Abbildung 9.6:** Vektoranalyse und Korrelationen von IO mit weiteren Parametern während der „DRIVE“ Kampagne 01.-24.06.2010.

## Vektoranalyse IO "P399" 1.-6. Juni 2010

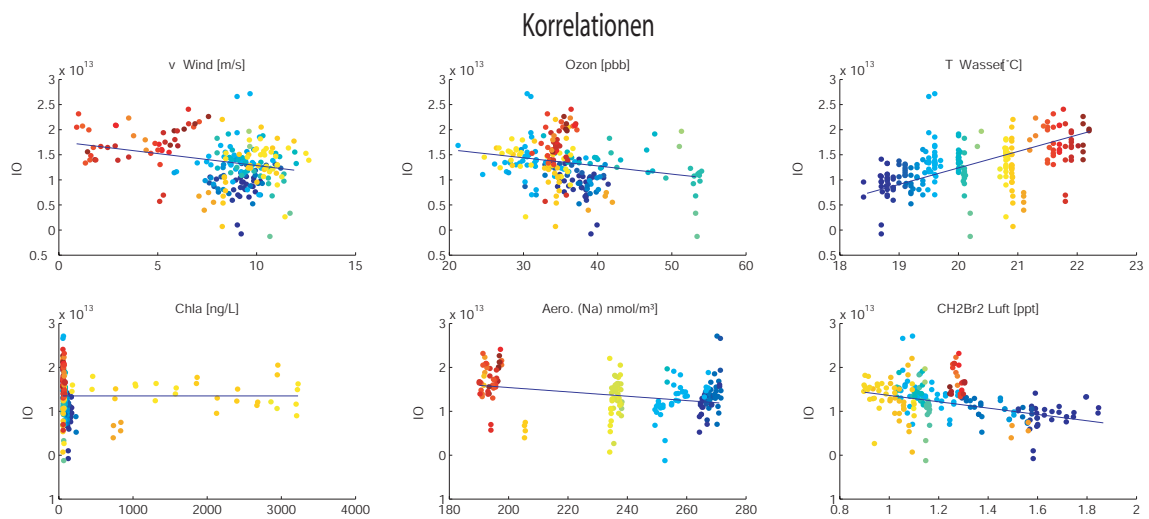
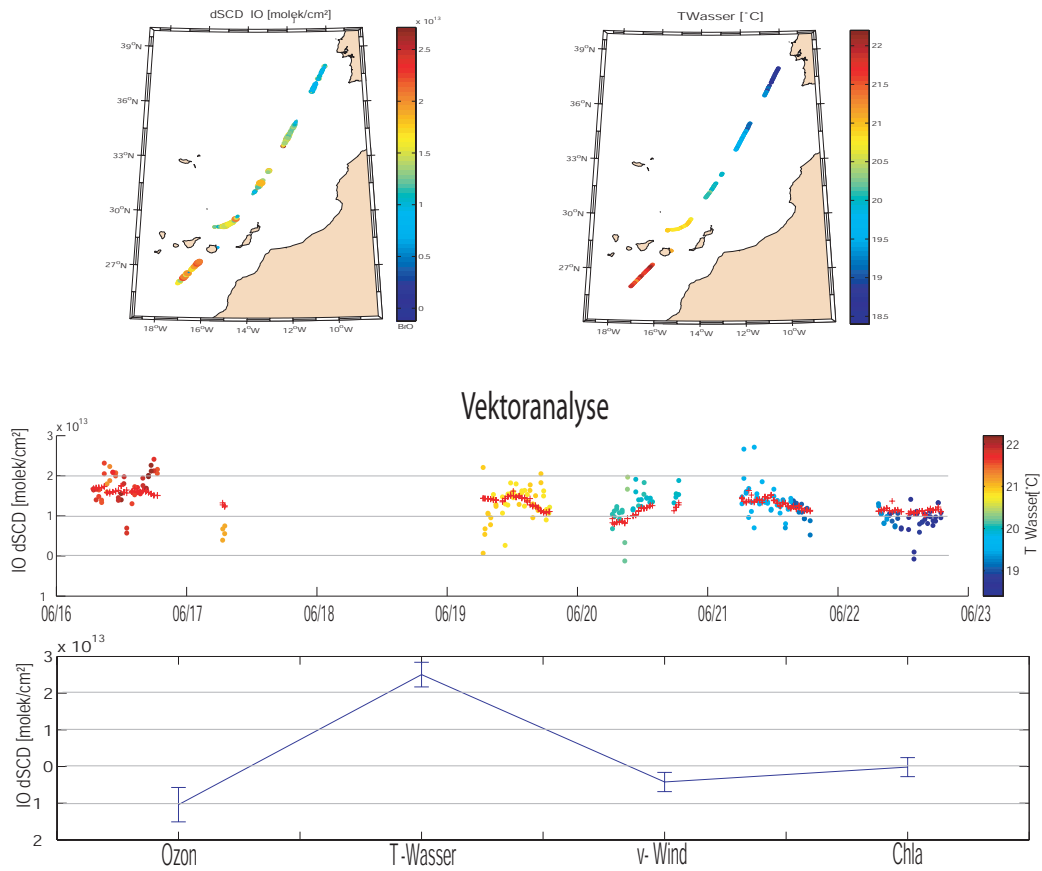


**Abbildung 9.7:** Vektoranalyse und Korrelationen von IO mit weiteren Parametern während der „DRIVE“ Kampagne 01.-07.06.2010.



**Abbildung 9.8:** Vektoranalyse und Korrelationen von IO mit weiteren Parametern während der „DRIVE“ Kampagne 07.-16.06.2010.

## IO "P399" 16.-24. Juni 2010



**Abbildung 9.9:** Vektoranalyse und Korrelationen von  $IO$  mit weiteren Parametern während der „DRIVE“ Kampagne 16.-24.06.2010.

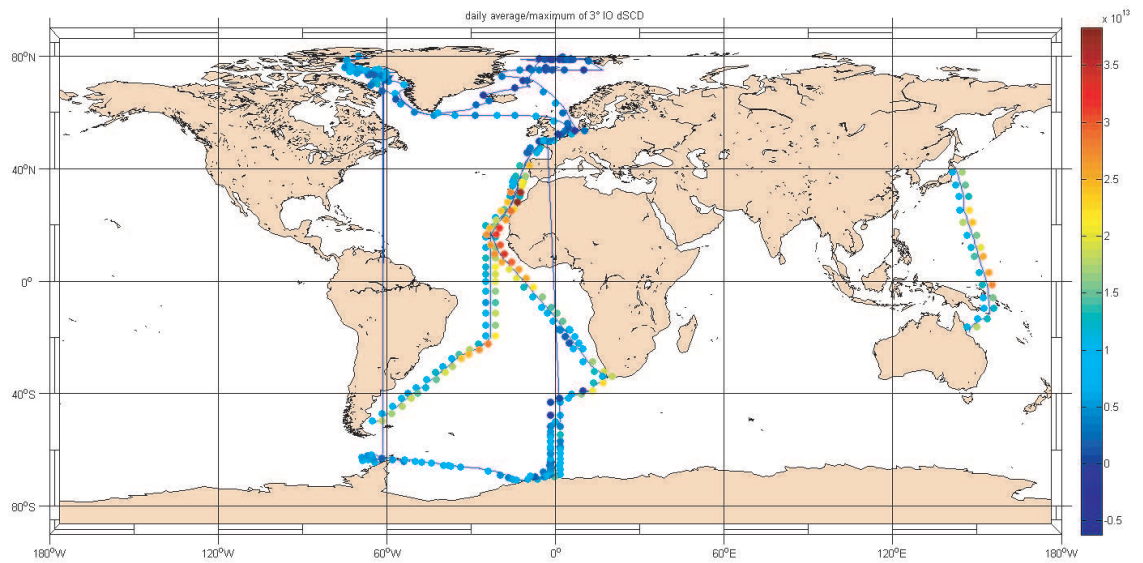
## 9.1 Einordnung der Kap Verden in eine globale Betrachtung mariner Halogenemissionsstärken

Betrachtet man die Messungen von Johannes Lampel und Katja Grossmann, welche einen räumlich viel größeren Teil des Ozeans abdecken (Abb. 9.10 und 9.11), so stellt man fest, dass sowohl die BrO- als auch die IO-Emissionen in der Region um die Kap Verdischen Inseln sehr hoch sind. Dies liegt wahrscheinlich an der durch das nährstoffreiche Auftriebswasser stark angereicherten biologischen Aktivität, welche zusätzlich zu den abiotischen Freisetzungsmechanismen die Produktion reaktiver Halogene fördert. Die hier in hoher Konzentration vorhandenen Mikroalgen steigern die Produktion von reaktiven Halogenverbindungen sowohl direkt durch Emissionen halogener Spurengase, welche als Quelle für IO und BrO gelten, als auch indirekt durch Umwandlung von Iodat zu Iodid, welches als Quelle für IO betrachtet wird. Da Mikroalgen nachweislich den Ausstoß von Halogenverbindungen steigern, steigert auch der Eintrag von Saharastaub den Ausstoß von Halogenverbindungen, da dieser das Algenwachstum stark fördert [Smetacek (2008)]. Dies ist ein wichtiger Gesichtspunkt für globale Klimamodelle und die Auswirkung des Klimawandels auf die Zusammensetzung der Atmosphäre. Auch „Geo Engineering“ Projekte, welche planen, durch Düngen des Ozeans und das damit verbundene Wachstum von Mikroalgen, atmosphärisches  $CO_2$  reduzieren, sollten den mit dem Algenwachstum verbundenen Halogenausstoß berücksichtigen.

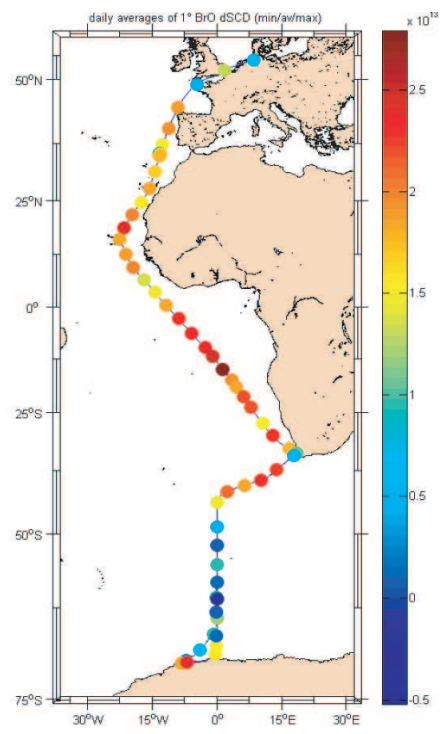
Global betrachtet sind die RHS-Emissionen rund um die Kap Verdischen Inseln und das vorgelagerte Auftriebsgebiet außergewöhnlich hoch. Daher eignen sich die Messungen in dieser Region, aufgrund der häufig wechselnden marinen und äußeren Bedingungen sehr gut für Studien über Freisetzungs-Mechanismen. Die Mechanismen können dann entsprechend parametrisiert und umgerechnet auf andere marine Umgebungen übertragen werden.

Man kann jedoch die Messungen auf den Kap Verden nicht als repräsentativ für den freien Ozean betrachten, da man somit die RHS-Emissionsstärken des freien Ozeans um ein Vielfaches überschätzen würde.

## 9.1 Einordnung der Kap Verden in eine globale Betrachtung mariner Halogenemissionsstärken



**Abbildung 9.10:** IO-Messungen der Polarstern-Atlantik-Fahrt [Lampel (2010)] und der Transbrom-Kampagne [Grossmann (2010)], Grafik erstellt von Johannes Lampel 2011.



**Abbildung 9.11:** BrO-Polarstern-Messungen Atlantik-Transekte [Lampel (2010)], Grafik erstellt von Johannes Lampel 2011.

## Zusammenfassung CVAO-MAX-DOAS

### MAX-DOAS-Bromoxid

- **Jahresgang**

Aus den Langzeitmessungen erkennt man eine durchschnittliche BrO-dSCD von  $2 \cdot 10^{13} \frac{\text{Molek.}}{\text{cm}^2}$  ( $\approx 0.8$  pptv) mit einem Maximum im Juni von  $3.5 \cdot 10^{13} \frac{\text{Molek.}}{\text{cm}^2}$  *approx* 1,4 pptv.

- **Tagesgang**

Der mittlere Tagesgang von BrO besitzt ein Maximum von  $5 \cdot 10^{13} \frac{\text{Molek.}}{\text{cm}^2}$  (2 pptv) bei großen Sonnen-Zenit-Winkeln (SZA) und ein Minimum mittags von  $2 \cdot 10^{13} \frac{\text{Molek.}}{\text{cm}^2}$  (0.8 pptv) bei kleinen Sonnen-Zenit-Winkeln (SZA).

### MAX-DOAS-Iodoxid

- **Jahresgang**

- **Tagesgang**

Der mittlere Tagesgang von IO besitzt ein Maximum von  $2,5 \cdot 10^{13} \frac{\text{Molek.}}{\text{cm}^2}$  ( $\approx 1.1$  pptv) bei großen Sonnen-Zenit-Winkeln (SZA) und ein Minimum mittags von  $0,6 \cdot 10^{13} \frac{\text{Molek.}}{\text{cm}^2}$  ( $\approx 0.2$  pptv) bei kleinen Sonnen-Zenit-Winkeln (SZA).

## Zusammenfassung CVAO-MAX-LP-DOAS

### LP-DOAS Bromoxid

- Die BrO-Konzentrationen zeigen von Tag zu Tag starke Variationen zwischen 1 pptv und 7 pptv.
- Die LP-DOAS-Messungen bestätigen den U-förmigen mittleren Tagesgang der MAX-DOAS-Messungen mit einem Maximum von 2 pptv und einem Mittag-minimum von 1 pptv.
- Das mit dem LP-DOAS gemessene Vertikal-Profil zeigt eine gute Durchmischung der unteren 100 m und keine signifikante Entmischung bis 500 m Höhe.

### LP-DOAS-Iodoxid

- Die LP-DOAS-IO-Konzentrationen lagen während der gesamten Messdauer unterhalb der Nachweisgrenze von 0,5 bis 0,8 pptv.



## Zusammenfassung Schiffsmessungen

### Schiff MAX-DOAS-Bromoxid

- Alle drei Schiffsmessungen zeigen sehr hohe BrO-Konzentrationen im Auftriebsgebiet vor der Mauretanischen Küste mit dSCDs von bis zu  $2 \cdot 10^{14} \frac{\text{Molek.}}{\text{cm}^2}$  ( $\approx 10$  pptv).
- Die Konzentrationen von BrO sind abseits der Küste mit  $0 - 2 \cdot 10^{13} \frac{\text{Molek.}}{\text{cm}^2}$  viel geringer wie in küsten-nahen Gebieten mit  $2 - 5 \cdot 10^{13} \frac{\text{Molek.}}{\text{cm}^2}$ .
- Aus den Korrelations-Graphiken und der Vektoranalyse können als BrO-Freisetzung förderlich folgende Parameter erklärt werden: Chla (Mikroalgen), Windgeschwindigkeit (Meersalzaerosole) und Ozon.

### Schiff MAX-DOAS-Iodoxid

Der Iodoxid-Konzentrationen variieren auf der Poseidon Fahrt nur gering zwischen  $0 - 2,5 \cdot 10^{13} \frac{\text{Molek.}}{\text{cm}^2}$  (0-1 pptv) mit einem Maximum nahe den Kap Verdischen Inseln.

Die hohe Korrelation zwischen Iodid und der Wassertemperatur bestätigt die Wassertemperatur als Marker für Iodid.

Aus den Korrelations-Graphiken und der Vektoranalyse gehen folgende mögliche Quellen für IO hervor: Wassertemperatur, organische Vorläufer.

Weiter gehen folgende Parameter als mögliche Senken für IO hervor: Windgeschwindigkeit (Meersalzaerosole).

### 9.1.1 Schlussfolgerungen

Kombiniert man die Ergebnisse der Schiffsmessungen mit den CVAO-Messungen, so gelangt man zu dem Schluss, dass die Messungen reaktiver Halogenverbindungen auf der CVAO nicht den Bedingungen auf dem freien Ozean entsprechen.

Dafür sprechen folgende Gründe: Die Messungen von organischen Halogenverbindungen (Quack et al., 04.-06.06.2010) zeigen Werte von 14 pptv  $CHBr_3$  zeitgleiche Messungen auf dem freien Ozean (Poseidon 04.-07.06.2010) hingegen nur 1 pptv  $CHBr_3$ .

Die BrO-Messwerte entsprechen mit Maximalwerten von bis zu  $20 \cdot 10^{13} \frac{\text{Molek.}}{\text{cm}^2}$  ( $\approx 8$  pptv) HD-MAX-DOAS und 8 pptv HD-LP-DOAS sowie 8 pptv UEA-LP-DOAS eher den Bedingungen im küstennahen Auftriebsgebiet als den Bedingungen im freien Ozean mit Maximalwerten von  $2 \cdot 10^{13} \frac{\text{Molek.}}{\text{cm}^2}$  (0,8 pptv).

## Bromoxid

Als maßgebliche Freisetzungs-Mechanismen für Bromoxid wird die Freisetzung durch organische Halogenverbindungen bestimmt (siehe S. BrO 3). Weiterhin wird eine erhöhte Freisetzung von BrO bei hohen Windgeschwindigkeiten beobachtet. Lässt man die Annahme gelten, dass die Windgeschwindigkeit ein Marker für Meersalz-Aerosole darstellt, so wären diese auch eine bedeutende Quelle. Die Korrelation zwischen der Windgeschwindigkeit und den Meersalz-Aerosolen ist aufgrund der schlechten Zeitauflösung der Aerosol-Messungen nicht sonderlich aussagekräftig, besonders bei häufig wechselnden Windstärken in kurzen Zeitintervallen.

Die Hauptquelle für die küstennahen Bromoxid-Konzentrationen sind nach Betrachtung aller Messungen sehr wahrscheinlich (noch unbekannte, extrem kurzlebige) halogenierte organische Vorläuferverbindungen (emittiert aus Mikroalgen). Da nur sehr kurzlebige Vorläufersubstanzen eine so örtlich konzentrierte BrO-Bildung wie sie den Beobachtungen entsprach erklären können. Dies wird aus der Korrelation von BrO mit  $CH_2Br_2$  und Chlorophyll a (Chla) in den Küstengebieten und den bereits diskutierten Ergebnissen der Vektoranalyse gefolgert.

Auf dem freien Ozean, in dem recht wenig biologische Aktivität herrscht, ist die Freisetzung aus Meersalzaerosolen wohl der maßgebliche Mechanismus. Dies wird aus den Ergebnissen der Vektoranalyse gefolgert.

Beide Emissionsmechanismen können die hohen BrO-Konzentrationen auf der CVAO und im Mauretanischen Auftriebsgebiet nicht erklären. Hierfür könnte ein autokatalytischer Brom-Freisetzungs-Mechanismus (vgl. Brom-Explosion Kapitel 2) verantwortlich sein.

Das Maximum im Jahresgang der HD-MAX-DOAS BrO-Messungen konnte nicht identifiziert werden. Hierfür wäre es sehr hilfreich Messungen der Bioaktivität im Ozean direkt vor der Atmosphärenstation (CVAO) zu haben am besten einen Jahresgang.

## Iodoxid

Als maßgebliche Quelle für IO ist eine Freisetzung von im Wasser gelösten Iodid sehr wahrscheinlich. Das Iodid ( $I_2$ ) reagiert zu IO weiter. Dies konnte von [Carpenter et al. (2013)] in Laborstudien belegt werden. Die Korrelation zwischen Iodid und der Wassertemperatur auf der P348 und auf der Atalante passt sehr gut zu der Wassertemperatur-Abhängigkeit der IO-Messungen auf der P399. Dass die IO-Konzentrationen beim Überfahren des Auftriebsgebietes nicht abfielen, obwohl in dem kalten Tiefenwasser kaum Iodid vorhanden ist, wird durch die hohen Konzentrationen an organischen Vorläufern erklärt, welche als weitere IO-Quelle gelten. Dass zwischen organischen Vorläufern und IO kaum eine Korrelation vorhanden ist, liegt wahrscheinlich an der langen Lebensdauer der Vorläufersubstanzen, welche vom Wind getrieben zu einer örtlichen Verschiebung der IO-Bildung führt. Dies würde die homogenen und auch geringen IO-Konzentrationen erklären.

Meersalzaerosole wirken der Vektoranalyse von P399-Daten zufolge als Senke für IO (siehe S. IO 4.). Saharastaub hingegen scheint durch Produktion von Methyliodid [Batsaikhan (2007), Williams et al. (2007)] eine Quelle für IO zu sein. Hierfür sprechen auch die IO-Maximalwerte aus den Jahresgängen von HD-MAX-DOAS

und UEA-LP-DOAS, welche zeitgleich mit dem Maximum des Saharastaub-Eintrags rund um die Kap Verden auftreten.

## **Diskussion der verwendeten MAX-DOAS-Instrumente**

### **CVAO Instrument**

Die MAX-DOAS-Messungen gestalteten sich von der instrumentellen Seite als schwierig. Bedingt durch die schwierigen Umwelteinflüsse, besonders die extrem salzhaltige Luft auf der CVAO, erlitten alle eingesetzten Max-DOAS-Instrumente Schäden, welche zum Ausfall der Instrumente führten. Nach einem Jahr waren die Anschlüsse des Mini-MAX-DOAS durchkorrodiert. Auch das Teleskop des Ersatzinstrumentes musste nach einem Jahr ausgetauscht werden, da auch hier das verwendete Aluminiumgehäuse dem Meersalz nicht standgehalten hatte und korrodiert war. Die danach verwendeten Polyamid-Gehäuse zeigten sich als robust gegenüber diesen Einflüssen und sind für den Einsatz in marinen Gebieten zu empfehlen.

Die Erneuerung des Mini-MAX-DOAS-Systems durch das Multi-Max-DOAS-Instrument brachte keine sichtliche Verbesserung. Auf Grund des hohen Streulichtanteils der OMT-Spektrographen konnte jedoch die Nachweisgrenze für Bromoxid noch für Iodoxid gesteigert werden. Die Verbesserung der Quanteneffizienz des neuen „Backthind Detektors“ konnte nicht gänzlich genutzt werden, da bei diesem Spektrographen das Instrumentenrauschen (bedingt durch die Auslese-Elektronik) und der hohe Streulichtanteil die Reststruktur maßgeblich bestimmten. Somit konnte das Residuum durch Aufsummieren von Spektren nicht weiter gesteigert werden. Lediglich die zeitliche Auflösung der Messungen konnte verbessert werden.

### **Schiffs-Instrument**

Die Weiterentwicklung des Schiffsinstrumentes von der mechanischen Schiffsneigungskorrektur „Schwampel“ hin zur elektronisch geregelten Neigungskorrektur brachte erhebliche Verbesserungen, da die Fehler der Elevationswinkel deutlich geringer wurden. Somit ist nun auch für Schiffsmessungen eine Spurenstoffrekonstruktion (Spurenstoff-Retrieval) möglich. Auch die Umstellung des Spektrometers auf eine Back-thinned Kamera und die gleichzeitige Einkopplung von 38x100  $\mu\text{m}$  Fasern (6 mm Spalthöhe) im Gegensatz zu den drei getrennten Bereichen der „Schwampel“ mit 3 mal 6x100  $\mu\text{m}$  (3 mal 0,6 mm Spalthöhe) verkürzte die Integrationszeiten pro Elevation enorm und verringerte somit die Nachweisgrenze. Der mechanische Aufbau des Teleskops bei dem neuen Schiffsinstrument ist aufgrund der fehlenden Streulichtblende sehr empfindlich gegen Streulicht. Die Messungen zeigten bei sehr geringen Sonnen-Zenit-Winkeln einen hohen Streulichtanteil bei den 90° Messungen. Diese konnten daher um die Mittagszeit nicht mehr als Referenz verwendet werden. Es empfiehlt sich daher unbedingt eine Streulichtblende nachzurüsten. Bis auf die fehlende Streulichtblende ist das neue Schiffsinstrument wohl das leistungsfähigste MAX-DOAS-Instrument, das bislang im IUP Heidelberg entwickelt wurde.



## 10 Zusammenfassung

Reaktive Halogenverbindungen „RHS“ spielen in den chemischen Abläufen der Atmosphäre eine bedeutende Rolle. Sie sind an vielen atmosphärischen Reaktionsketten beteiligt und beeinflussen diese sowohl direkt über die Umsetzung vieler Spurenstoffe als auch indirekt durch Änderung der Verhältnisse wichtiger Oxidantien wie Ozon oder OH und  $H_2O_2$  [von Glasow and Crutzen (2007)]. Einige dieser Reaktionsketten sind autokatalytische Reaktionen, daher können schon geringe Mengen an RHS gewaltige Veränderungen in der Chemie der Atmosphäre bewirken. Trotz der großen Bedeutung von RHS für die Atmosphäre sind zahlreiche marine RHS-Quellen und ihre chemischen Mechanismen noch nicht ausreichend erforscht.

RHS sind aufgrund ihres hohen Reaktionspotentials und ihrer geringen Konzentration in der Atmosphäre sehr schwierig zu messen. Da sie eine sehr kurze Lebensdauer besitzen und bei Kontakt mit anderen Substanzen sofort weiterreagieren, sind vor allem berührungslose Messverfahren geeignet. Hierbei hat sich die von Platt und Perner entwickelte [Platt et al. (1979)] **D**ifferenzielle **O**ptische **A**bsorptions **S**pektroskopie „DOAS“ als sehr wirkungsvolle Methode zur Messung reaktiver Halogenverbindungen erwiesen.

Um das Verständnis der Ursachen und Emissionsmechanismen von reaktiven Halogenverbindungen aus marinen Quellen besser zu verstehen, wurden in dieser Arbeit MAX-DOAS-Langzeitmessungen auf dem „Cape Verde Atmospheric Observatory“ (CVAO) im nord-östlichen tropischen Atlantik durchgeführt, welche durch drei MAX-DOAS Schiffs-Messungen im angrenzenden Auftriebsgebiet und einer Intensivmesskampagne mit Lang-Pfad-DOAS-Messungen ergänzt wurden.

Aus den Langzeitmessungen auf den Kap Verdischen Inseln (CVAO) konnte ein Jahresgang für die Halogenradikale Iodoxid (IO) und Bromoxid (BrO) erstellt werden. Entgegen den Erwartungen aufgrund vorangegangener Messungen zeigte sich ein gegenläufiger Jahresgang für beide Spurengase. Während BrO ein Maximum im Sommer (Juni) mit einer durchschnittlichen schrägen Säulendichte (dSCD) von  $3,3 \cdot 10^{13} \text{ molec/cm}^2$  ( $\approx 1,5 \text{ pptv}$ ) und ein Minimum im Januar von  $1,6 \cdot 10^{13} \text{ molec/cm}^2$  ( $\approx 0,6 \text{ pptv}$ ) aufweist, zeigte sich bei IO ein Maximum im November mit einer dSCD von  $1,9 \cdot 10^{13} \text{ molec/cm}^2$  ( $\approx 0,8 \text{ pptv}$ ) und ein Minimum von dSCD =  $0,8 \cdot 10^{13} \text{ molec/cm}^2$  ( $\approx 0,3 \text{ pptv}$ ). Beide Spurengase zeigten gleichermaßen einen mittleren Tagesgang mit Maximalwerten in den Dämmerungsstunden am Morgen sowie am Abend.

Die 6-monatigen Lang-Pfad-Messungen einer Intensivmesskampagne zeigten für BrO einen signifikanten Tagesgang identisch zu den MAX-DOAs Messungen mit einem Maximum am Morgen und Abend und einem lokalen Minimum zur Mittagszeit. Die starke tägliche Variationen der Maximalwerte zeigte keine erkennbare Systematik. Es konnten Konzentrationen bis zu 5 pptv BrO beobachtet werden. Durch Messungen auf verschiedenen Höhen wurden vertikale Gradienten abgeleitet. Hierbei konnte

keine signifikante Variation innerhalb der untersten hundert Meter festgestellt werden, was auf eine sehr gute Durchmischung und einer nicht sehr lokalen Quelle (nicht nur der Küstenstreifen) von BrO hinweist. IO hingegen blieb im gesamten Messzeitraum unterhalb der Nachweisgrenze von 0,8 pptv. Auch alle Messungen mit einer IO-Cavity während dieser Exkursion blieben unter der Nachweisgrenze für IO von 1,5 pptv.

Die Schiffsmessungen zeigen Bromoxid-Maximalwerte während Auftriebsereignissen in Küstengebieten vor Mauretania mit dSCDs von  $1,4 \cdot 10^{14} \text{ molec/cm}^2$  auf, welche mittels Profil-Inversions-Rechnungen auf 16 pptv bestimmt wurden an den gleichen Orten, an denen auch halogenierte Vorläuferverbindungen ihre maximale Emissionsstärken erreichen [Ziska et al. (2013), Fuhlbrügge (2011), Fuhlbrügge et al. (2012)]. Abseits der Küste im freien Ozean wurden die geringsten Konzentrationen von Bromoxid gemessen. Diese zeigten eine positive Korrelation mit dem gemessenen Aerosolaufkommen, welches eine zusätzliche abiotische Freisetzung von BrO aus Aerosolpartikeln nahelegt. Die chemische Analyse dieser Aerosolpartikel von Alex Baker zeigt ein Defizit des Brom/Natrium Verhältnisses gegenüber dem Ozean. Somit könnten als Hauptkanäle für die BrO-Freisetzung auf dem freien Ozean die anorganische Freisetzung aus Meersalz-Aerosolen verantwortlich sein. In Küstennähe und Auftriebsgebieten jedoch dominiert die Freisetzung durch biogene Vorläufer.

Für Iodoxid ist eine solche Tendenz nicht zu beobachten. Im Gegensatz zu den Bromoxid-Konzentrationen, welche mit zunehmender Bioaktivität steigen, bleiben die Iodoxid-Konzentrationen während Schiffsexkursionen relativ konstant, variieren zwischen 0,5 und 1,5 pptv und steigen mit zunehmender Wassertemperatur an. Meerwasser-Iodid-Messungen von [Blum (2009), Tsunogai, S. (1971)] zeigen, dass die Iodid-Konzentrationen in dem kaltem Wasser geringer sind als in wärmeren Wassermassen. Der Zusammenhang zwischen Iodid und der Wassertemperatur kann also als Zusammenhang zwischen Iodid und IO betrachtet werden.

Dies spricht für eine abiotische Freisetzung von IO aus im Meerwasser gelöstem Iodid, welche aufgrund von Labormessungen [Carpenter et al. (2013)] nahegelegt wurde. Die starken BrO-Emissionen von Mikroalgen stehen im Widerspruch zu der bisherigen Annahme vieler Modelle, welche aufgrund der langen Lebensdauer von bromierten Vorläufern Mikroalgen nicht als Quelle für BrO annahmen sondern als Quelle für IO.

Eine bei der Datenanalyse gefundene Korrelation von Wassertemperatur und Iodoxid wird nur in den Auftriebsgebieten nicht erfüllt. Hier kompensiert wahrscheinlich die Freisetzung aus organischen Vorläufern wie  $CH_2I_2$  die verminderte anorganische Freisetzung von IO aus Iodid, welches im kalten Auftriebswasser nur in geringen Konzentrationen vorhanden ist.

Vergleiche mit den DOAS-Messungen auf der CVAO und in dem ozeanographischen Umfeld (Polarsternmessungen [Lampel (2010)]) zeigen, dass die Kap Verdischen Inseln eine außergewöhnlich starke Quellregion für Halogenverbindungen darstellen und dass die IO- und BrO-Messwerte von der CVAO nicht auf den freien Ozean übertragen werden können. Dies wurde durch die  $CHBr_3$ -Messungen (von Helmke Heppach et al., IFM Geomar) auf der P399-Fahrt und zeitgleichen  $CHBr_3$ -Messungen auf CVAO belegt.

Auch wenn die Freisetzung von IO aus Iodid als abiotisch bezeichnet wird, ist zu

---

bedenken, dass Iodid durch biologische Prozesse gebildet wird. Somit unterliegen die beiden größten Quellen für RHS zumindest in den Küstengebieten biologischen Mechanismen. Als abiotische RHS-Quelle dient lediglich die anorganische Freisetzung von BrO aus Meersalzaerosolen für die einige Hinweise (multidimensionale Korrelation mit Aerosolen, hier als „Vektoranalyse“ bezeichnet) sprechen. Dies konnte mit den gewonnenen Messdaten jedoch nicht nachgewiesen werden. Aus den gewonnen Erkenntnissen lassen sich nun neue Abschätzungen über die marine Freisetzung von reaktiven Halogenverbindungen erstellen.





# 11 Ausblick

Die MAX-DOAS-Messungen auf dem „Cape Verde Atmospheric Observatory“ (CVAO) werden in einer weiteren SOPRAN-Phase bis mindestens zum Jahr 2016 fortgesetzt. Eine verbesserte Instrumentierung (Austausch der Spektrographen im UV-Bereich (300 nm bis 450 nm) und im Vis-Bereich (400 nm bis 600 nm)) wird die Nachweisgrenze für BrO nochmals deutlich senken und auch die Berechnung von Aerosol-schichten aus den gemessenen Spektren verbessern. Hierzu ist eine enge Zusammenarbeit mit der Universität Hamburg geplant, welche seit Januar 2012 einen Sonnenphotometer in unmittelbarer Umgebung zu den MAX-DOAS-Messungen betreibt. Die Möglichkeit über einen langen Zeitraum die vom Sonnenphotometer ermittelten Aerosol-optischen-Dichten (AOT) mit den durch das MAX-DOAS berechneten AOT-Werten zu vergleichen, wird sehr hilfreich im Hinblick auf die Erstellungen von MAX-DOAS-Aerosol-Profil-Rechnungen [Yilmaz (2012)] und die Validierung der MAX-DOAS-Aerosolprofile.

Mit einem guten Aerosolprofil verbessert sich auch die Berechnung der Spurengasprofile, so dass die MAX-DOAS-Messungen präzise Mischungsverhältnisse und Spurengasprofile ausgeben können.

Durch eine engere Zusammenarbeit mit dem MPI Leipzig, welche Aerosolanalysen auf der CVAO betreibt, sollte die Bromoxid-Freisetzung aus Aerosolen sowie ein Zusammenhang mit der Größenverteilung der Aerosole geklärt werden können. Hierbei wäre es gut, die Aerosol-Proben in einer höheren zeitlichen Auflösung zu erhalten, da man dann präzisere Korrelationen erstellen könnte. Ein Vergleich der Brom- zu Natrium-Verhältnisse aus chemischen Analysen der Aerosolproben mit den MAX-DOAS-Messungen könnte den aerosolbedingten Anteil an den BrO-Mischungsverhältnissen klären.

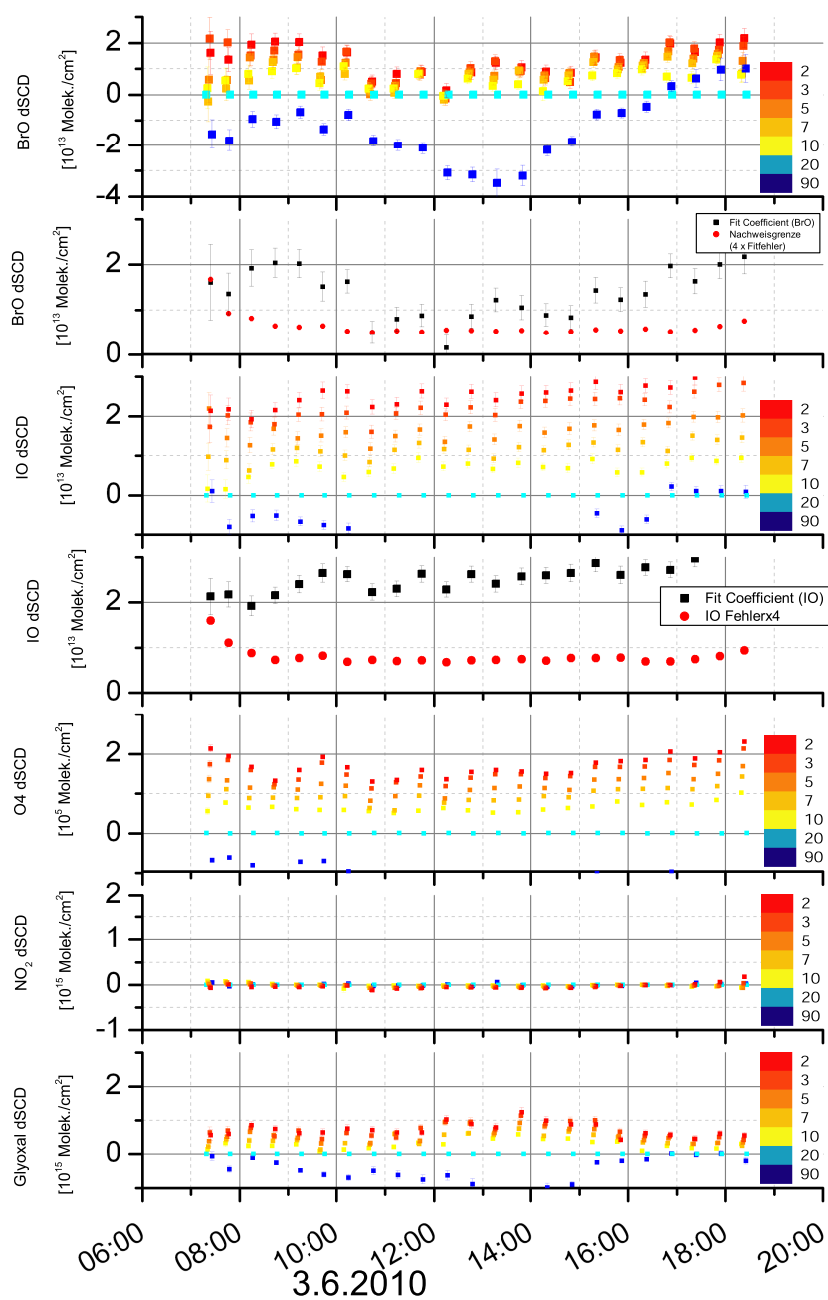
Die Polarsternfahrten 2013 und 2014, welche an den Kap Verdischen Inseln vorbeifahren, bieten hervorragende Vergleichsmöglichkeiten und festigen den Erkenntnisstand.

Im Hinblick auf biogene Emissionen müssten noch vermehrt Exkursionen mit kombinierten Messungen von Bromradikalen und Bromverbindungen im Wasser und in der Luft unternommen werden.

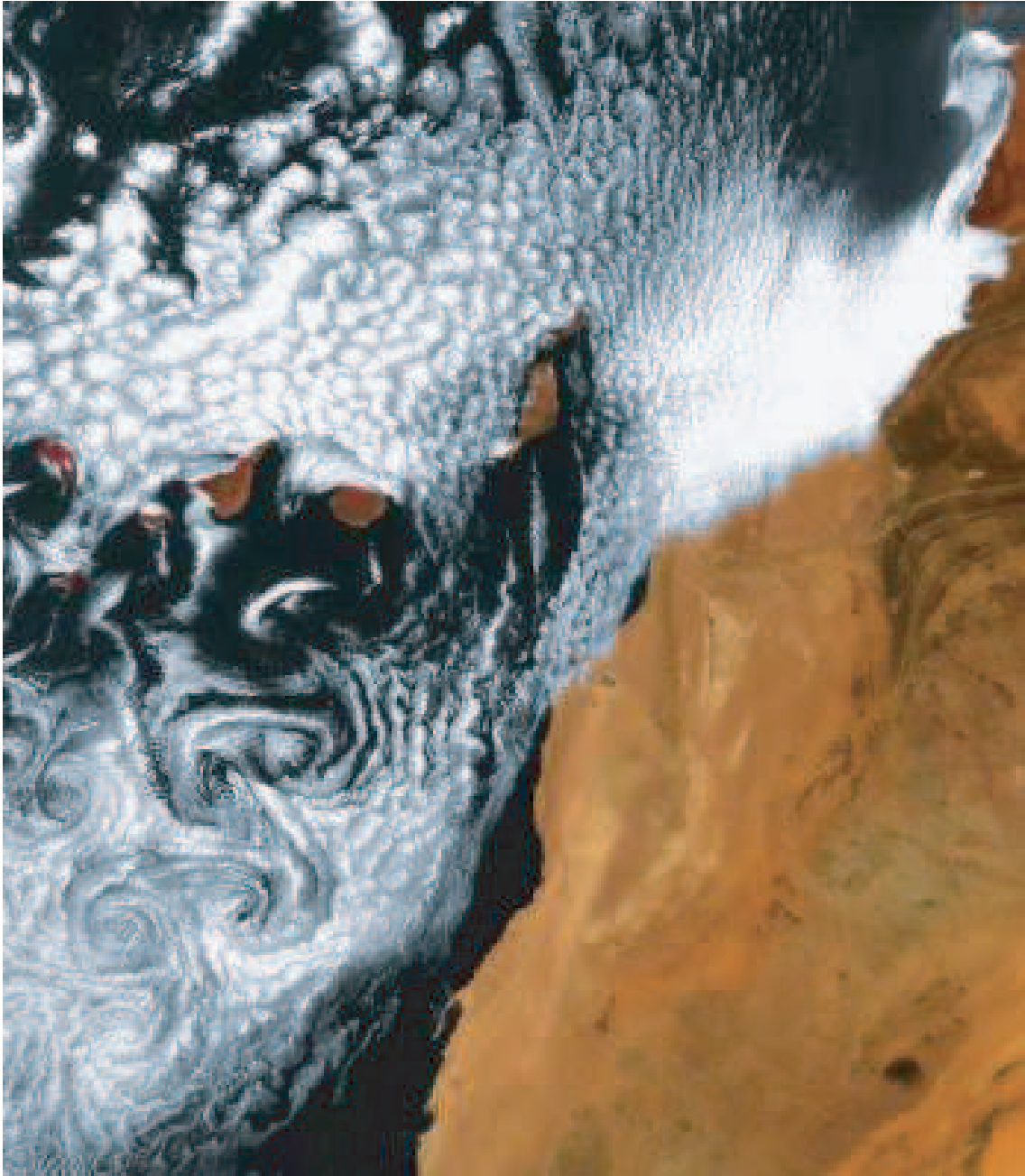
In Zusammenarbeit mit dem INDP könnten Wasserproben analysiert werden, welche direkt an der CVAO entnommen werden und diese auf ihre chemische sowie biologische Zusammensetzung analysiert werden, um einen langfristigen Vergleich zwischen ozeanischen Messungen und atmosphärischen Messungen herzustellen.



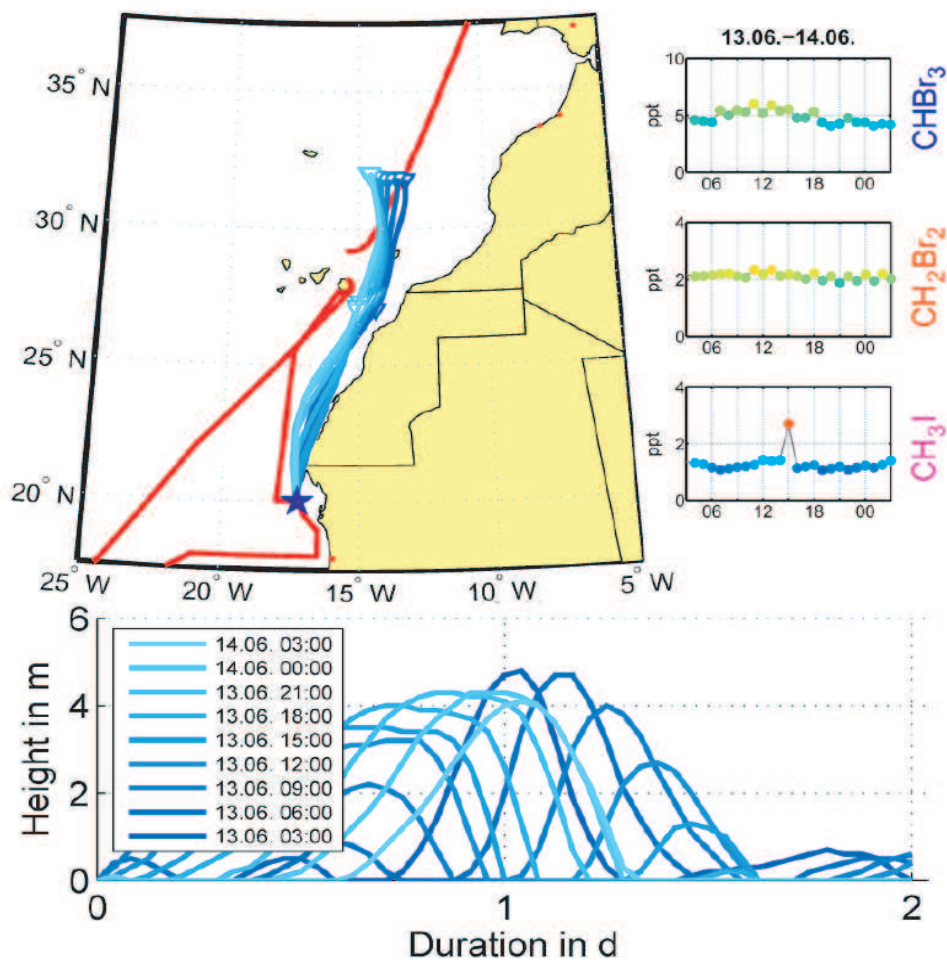
## 12 Appendix



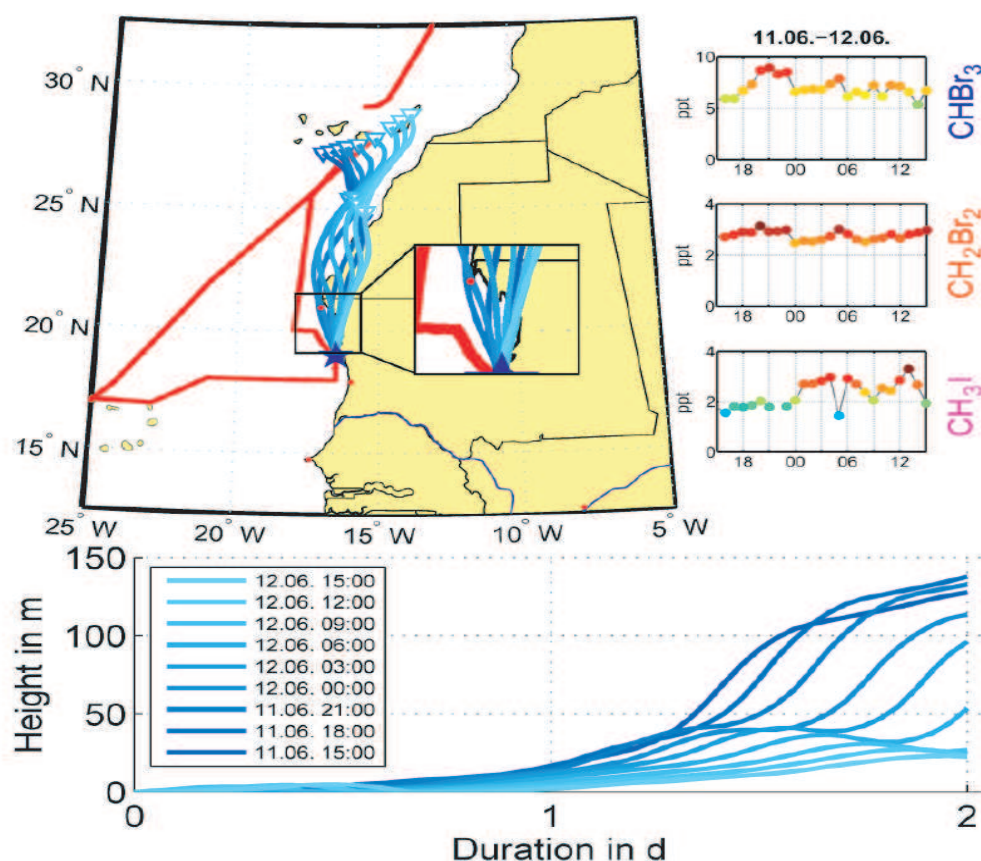
**Abbildung 12.1:** MAX-DOAS Messergebnisse vom 3. Juni 2010 auf der Schiffskampagne P399. Dieser Tag wird als Muster für Bedingungen im freien Ozean verwendet. Angaben in Säulendichten dSCD ausgewertet gegen eine 20° Referenz.



**Abbildung 12.2:** Satellitenbild der Kap Verdischen Inseln und der Afrikanischen Küste. Anhand der Wolken kann man den Einfluss der Kap Verden auf die Metrologie erahnen. Man sieht auch deutlich Wirbelschleppen auf der Lee Seite der Inselgruppe.



**Abbildung 12.3:** Rekonstruktion der Luftmassen am Tag des BrO Maximums (13 Juli 2010) während der P399 Schiffskampagne. Übernommen aus der Diplomarbeit von Steffen Fullbrügge [Fullbrügge (2011)]



**Abbildung 12.4:** Rekonstruktion der Luftmassen vom (12 Juli 2010) während der P399 Schiffskampagne. Übernommen aus der Diplomarbeit von Steffen Fullbrügge [Fullbrügge (2011)]



**Abbildung 12.5:** Für die HD-LP-DOAS Messungen verwendeten Reflektoren an ihren Standorten.



#### 4.2 List of stations

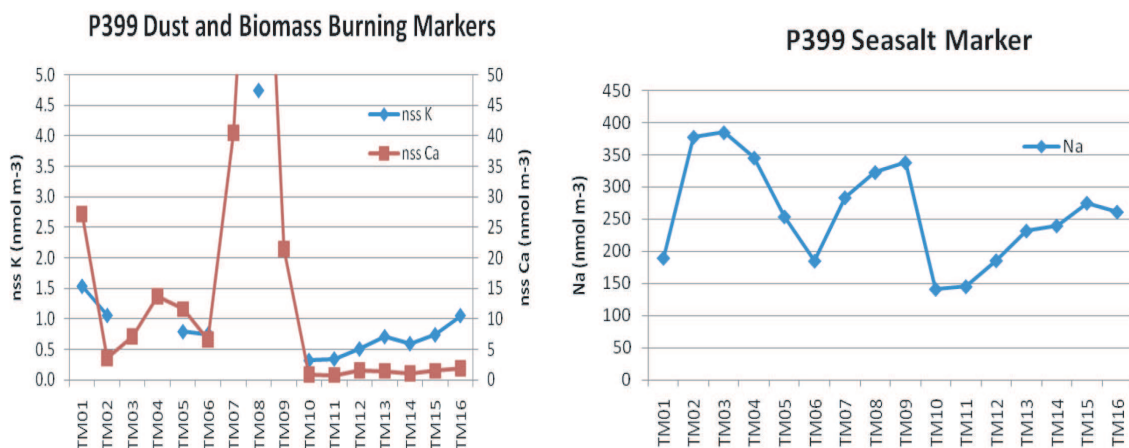
(24h stations are marked in grey)

Station #	CTD #	Date Start UTC	Time UTC	Lat. (start)	Long. (start)	Water depth	Max. pressure <sup>a</sup>
305*	1	02.06.2010	11:26	22° N	0.0'	21° W 0.0'	4328
307**	2	03.06.2010	21:56	17° N	36.0'	24° W 18.0'	3598
307**	3	04.06.2010	10:06	17° N	36.0'	24° W 18.0'	3598
307**	4	04.06.2010	12:48	17° N	36.0'	24° W 18.0'	3598
308	5	06.06.2010	17:06	18° N	0.0'	21° W 0.0'	3068
308	6	07.06.2010	06:43	18° N	0.0'	21° W 0.0'	3068
308	7	07.06.2010	09:00	18° N	0.0'	21° W 0.0'	3156
309	8	08.06.2010	01:37	18° N	0.0'	20° W 0.0'	3192
310	9	08.06.2010	10:01	18° N	0.0'	19° W 0.0'	3150
311	10	08.06.2010	17:38	18° N	0.0'	18° W 0.0'	2810
311	11	09.06.2010	07:00	18° N	0.0'	18° W 0.0'	2801
311	12	09.06.2010	09:56	18° N	0.0'	18° W 0.0'	2803
312	13	09.06.2010	20:38	18° N	0.0'	17° W 30.0'	2514
313	14	10.06.2010	01:26	18° N	0.0'	17° W 0.0'	1716
314	15	10.06.2010	04:01	18° N	0.0'	16° W 45.0'	988
315	16	10.06.2010	06:24	18° N	00.0'	16° W 30.0'	190
316	17	10.06.2010	10:51	18° N	30.0'	16° W 30.0'	98
316	18	10.06.2010	23:02	18° N	30.0'	16° W 30.0'	94
317	19	11.06.2010	19:02	19° N	0.0'	16° W 34.1'	64
317	20	12.06.2010	07:02	19° N	0.1'	16° W 34.1'	64
318	21	12.06.2010	20:00	19° N	30.0'	17° W 0.0'	105
319	22	13.06.2010	07:04	20° N	0.0'	17° W 15.0	24.5
319	23	13.06.2010	17:11	20° N	0.0'	17° W 15.0'	25
320***	24	19.06.2010	04:40	29° N	10.0'	15° W 30.0'	3608
320***	25	19.06.2010	06:15	29° N	10.0'	15° W 30.0'	3608

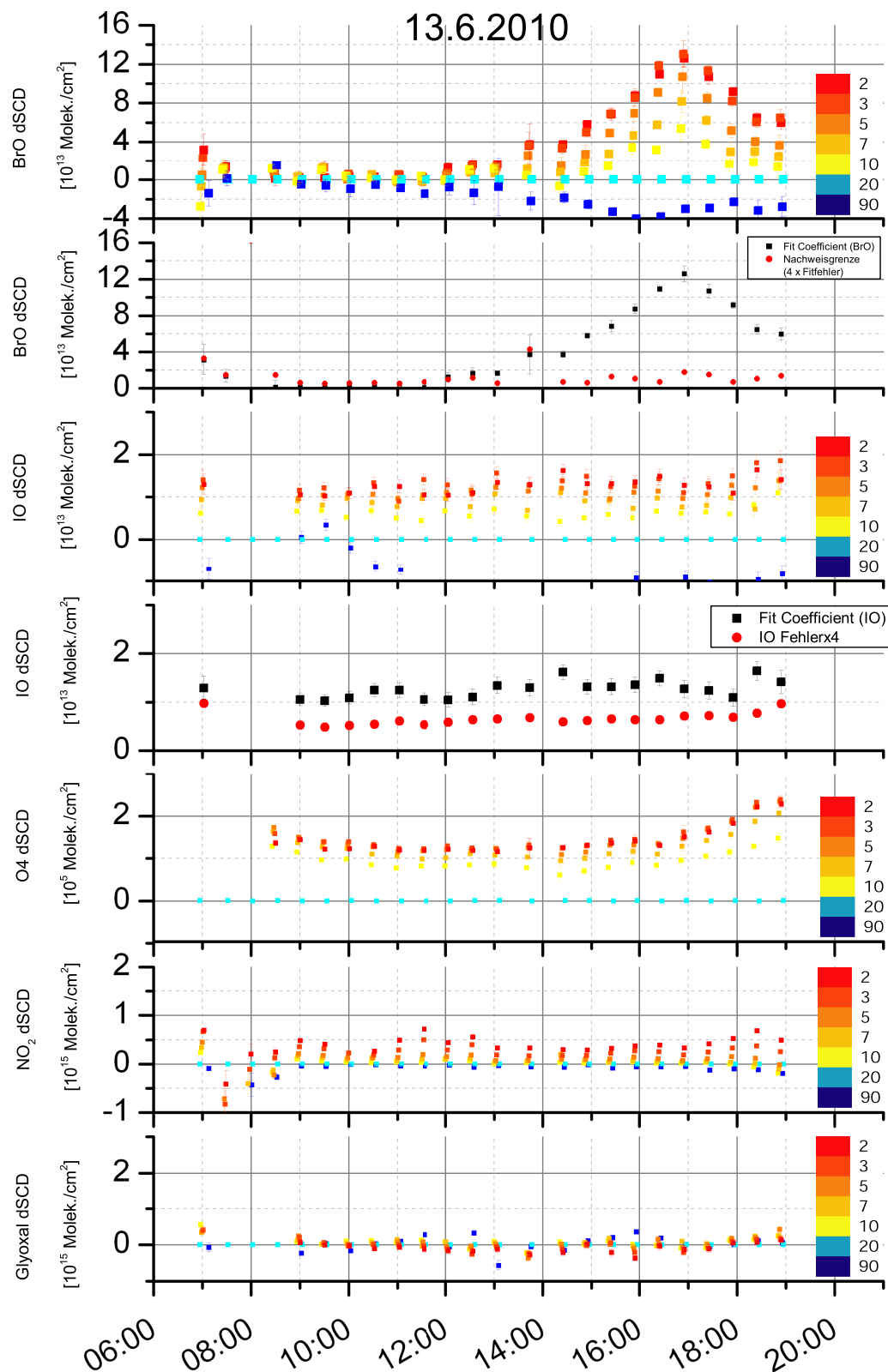
\* Test station; \*\* CVOO; \*\*\* ESTOC.

<sup>a</sup> max. depth of CTD cast.

**Abbildung 12.6:** Liste aller Stationen während der DRIVE Kampagne (P399).

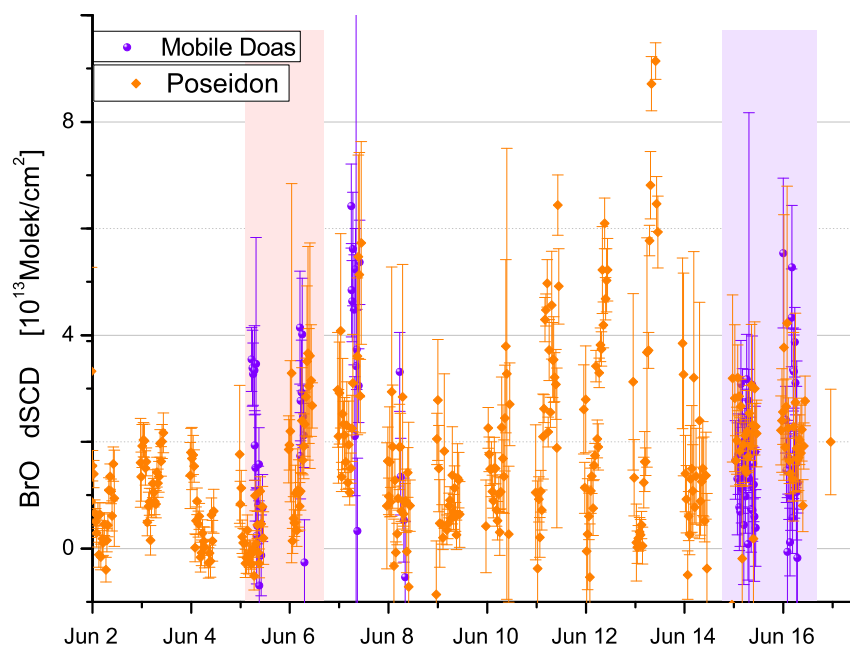


**Abbildung 12.7:** Analyseergebnisse der während der P399 gesammelten Aerosolproben welche von Alex Backer analysiert wurden(Übernommen aus Fahrtbericht von P399).

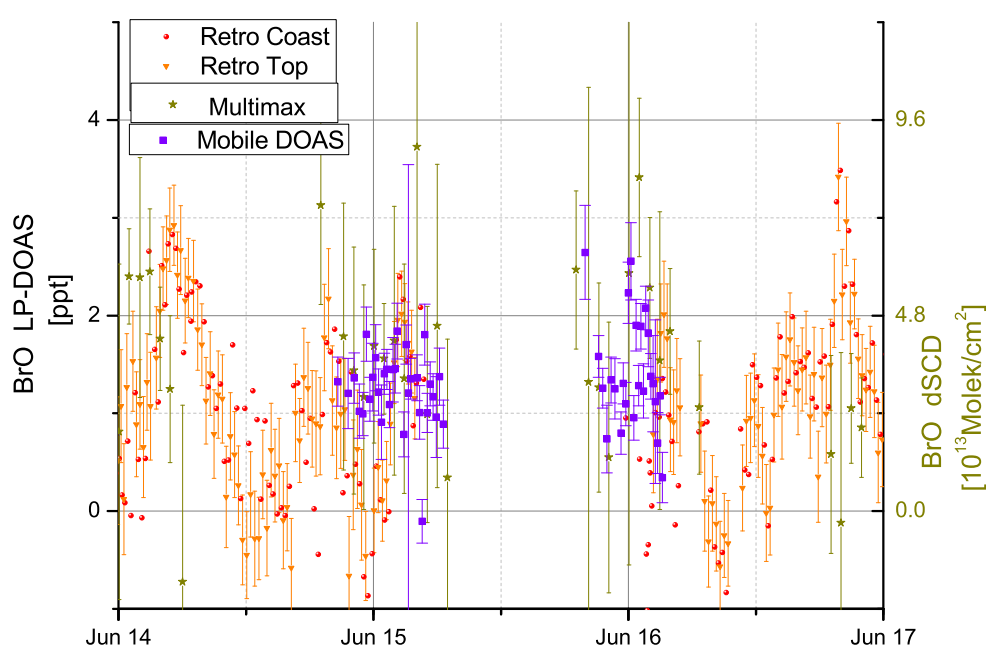


**Abbildung 12.8:** Maximum der BrO-Messung am Abend des 13. Juli 2010 auf P399. Angaben in Säulendichten dSCD ausgewertet gegen eine 20° Referenz. Dieser Tag wird als Muster für Küstengebiete benutzt.

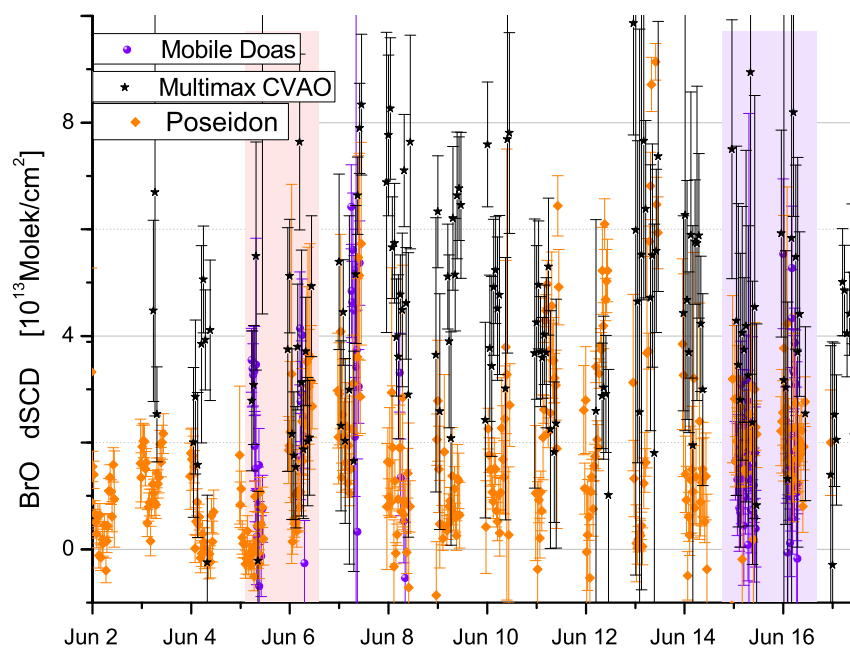




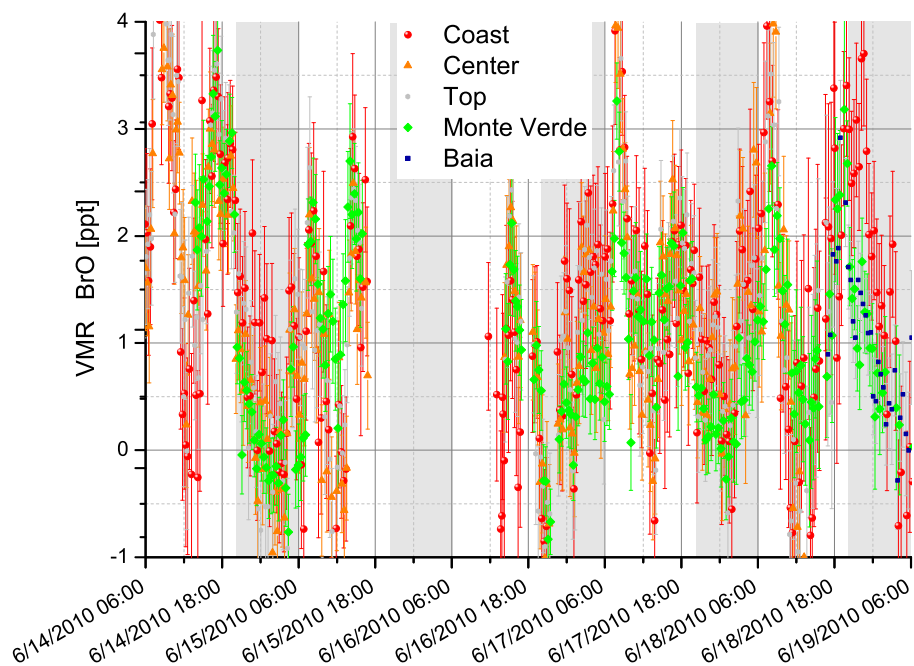
**Abbildung 12.9:** Vergleich der 2<sup>o</sup> BrO-Säulendichten zwischen den mobilen MAX-DOAS-Messungen auf der CVAO von Robert Holla und den Schiffsmessungen während der P399



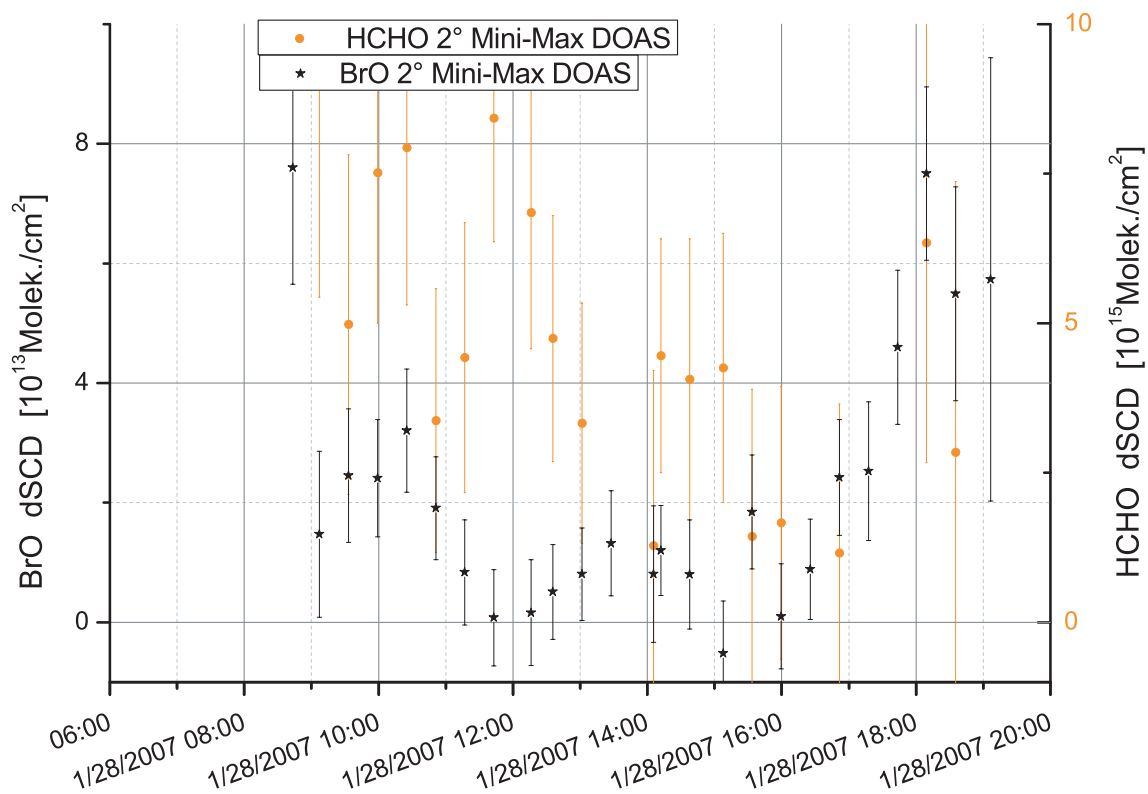
**Abbildung 12.10:** Vergleich zwischen den HD-LP-DOAS Messungen auf der CVAO und den 2° BrO-Säulendichten der mobilen MAX-DOAS-Messungen von Robert Holla und den Schiffsmessungen von Katja Grossmann während der P399.



**Abbildung 12.11:** Vergleich der 2<sup>o</sup> BrO-Säulendichten zwischen den mobilen MAX-DOAS Messungen von Robert Holla (4-7 Juni auf der Insel Sal, vom 13.-17. Juni auf der CVAO), den Multi-MAX-DOAS-Messungen auf der CVAO und den Schiffsmessungen von Katja Grossmann während der P399.



**Abbildung 12.12:** HD-LP-DOAS Mischungsverhältnisse vom 14.6.2010 bis 19.6.2010, der Messungen auf die vertikal abgestuft angebrachten Reflektoren Coast, Center, Top, Monte Verde und den Reflektor auf der gegenüberliegenden Seite der Bucht „Baia“.



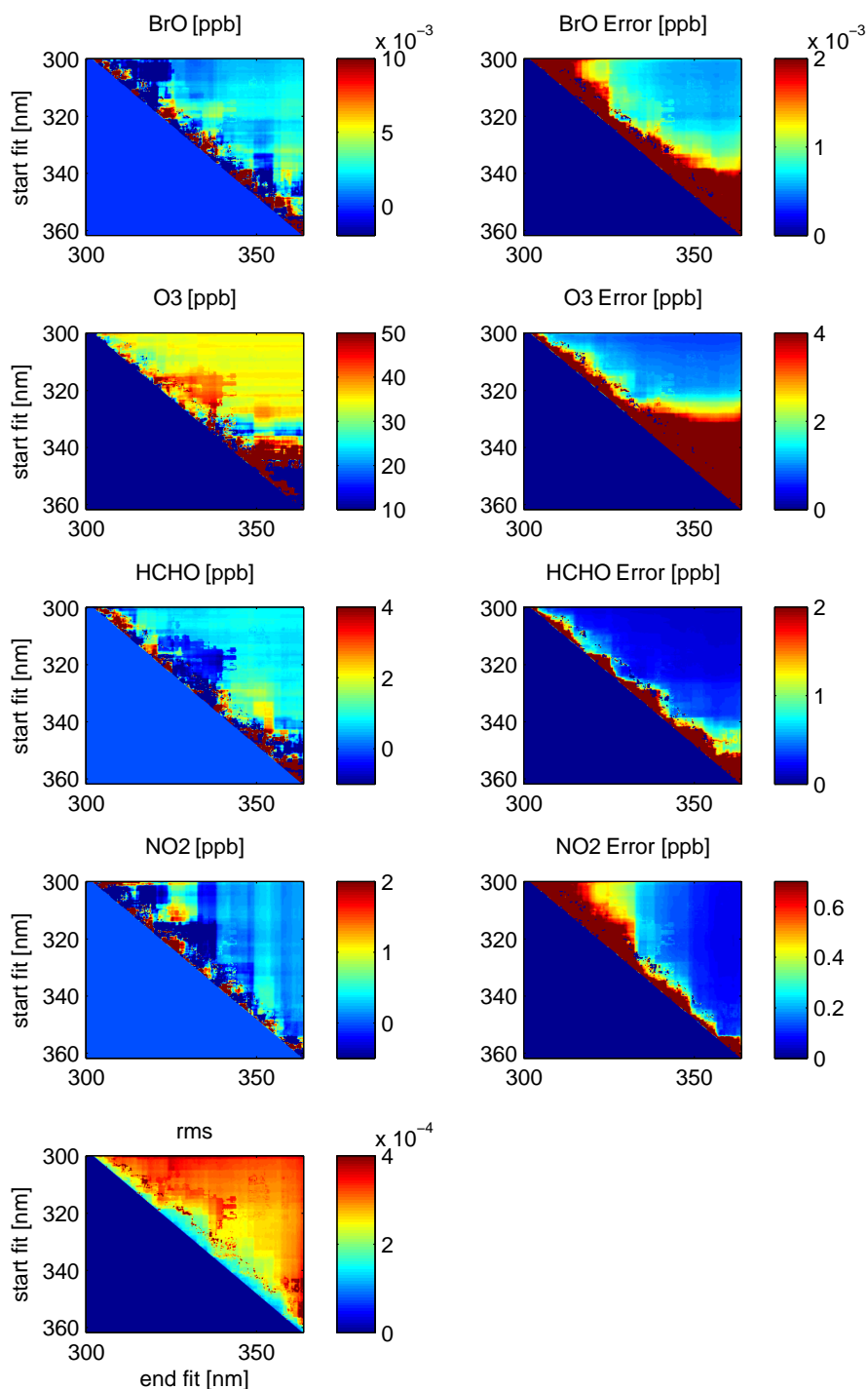
**Abbildung 12.13:** Antikorrelation zwischen BrO und HCHO bei der ersten Auswertung der HD-MAX-DOAS Messung von BrO und HCHO am 28.1.2007



**Abbildung 12.14:** Für die HD-LP-DOAS Messungen verwendeten Reflektoren an ihren Standorten.

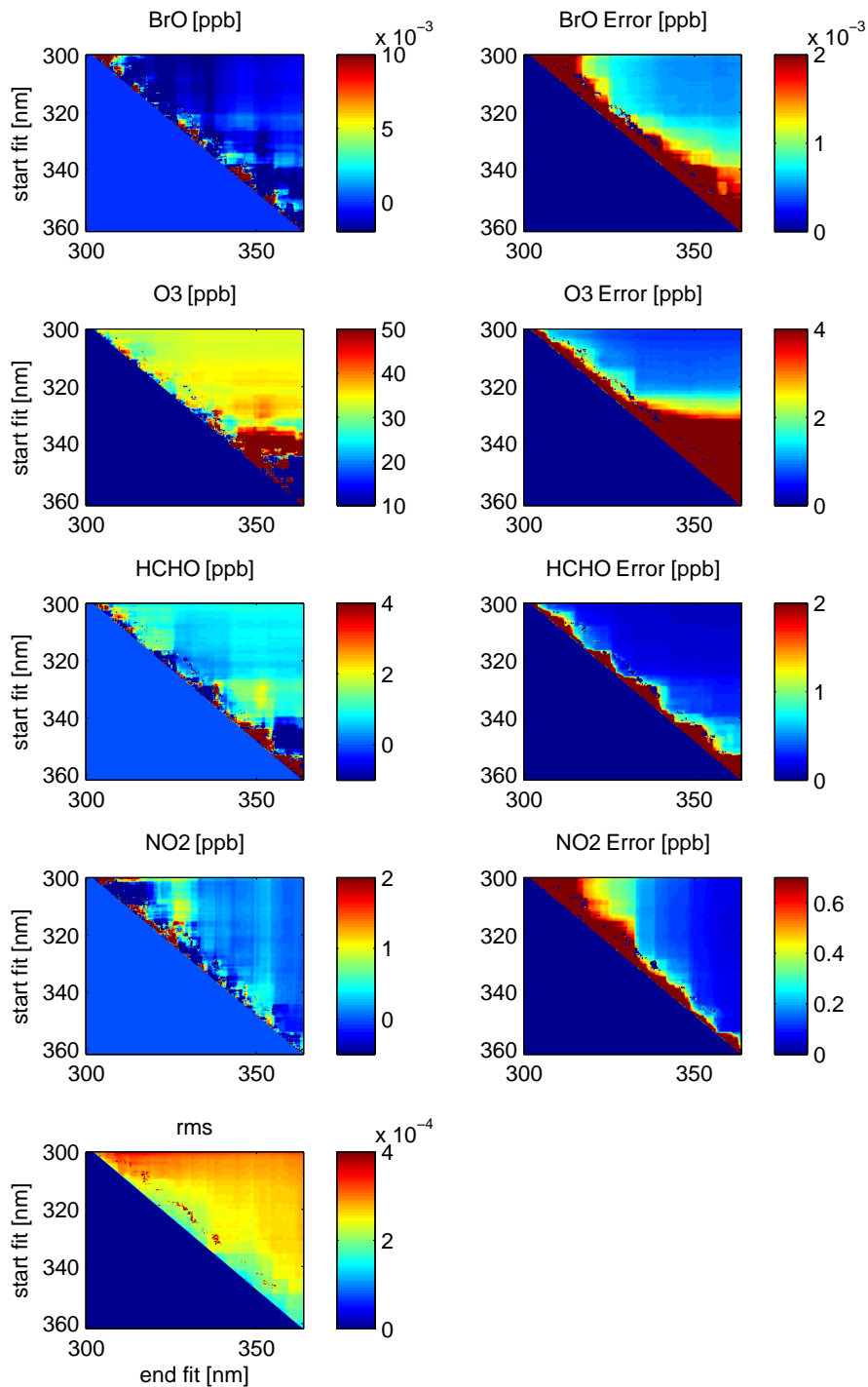
## Trajektorien CVAO

## Spec1550 BrO evaluation



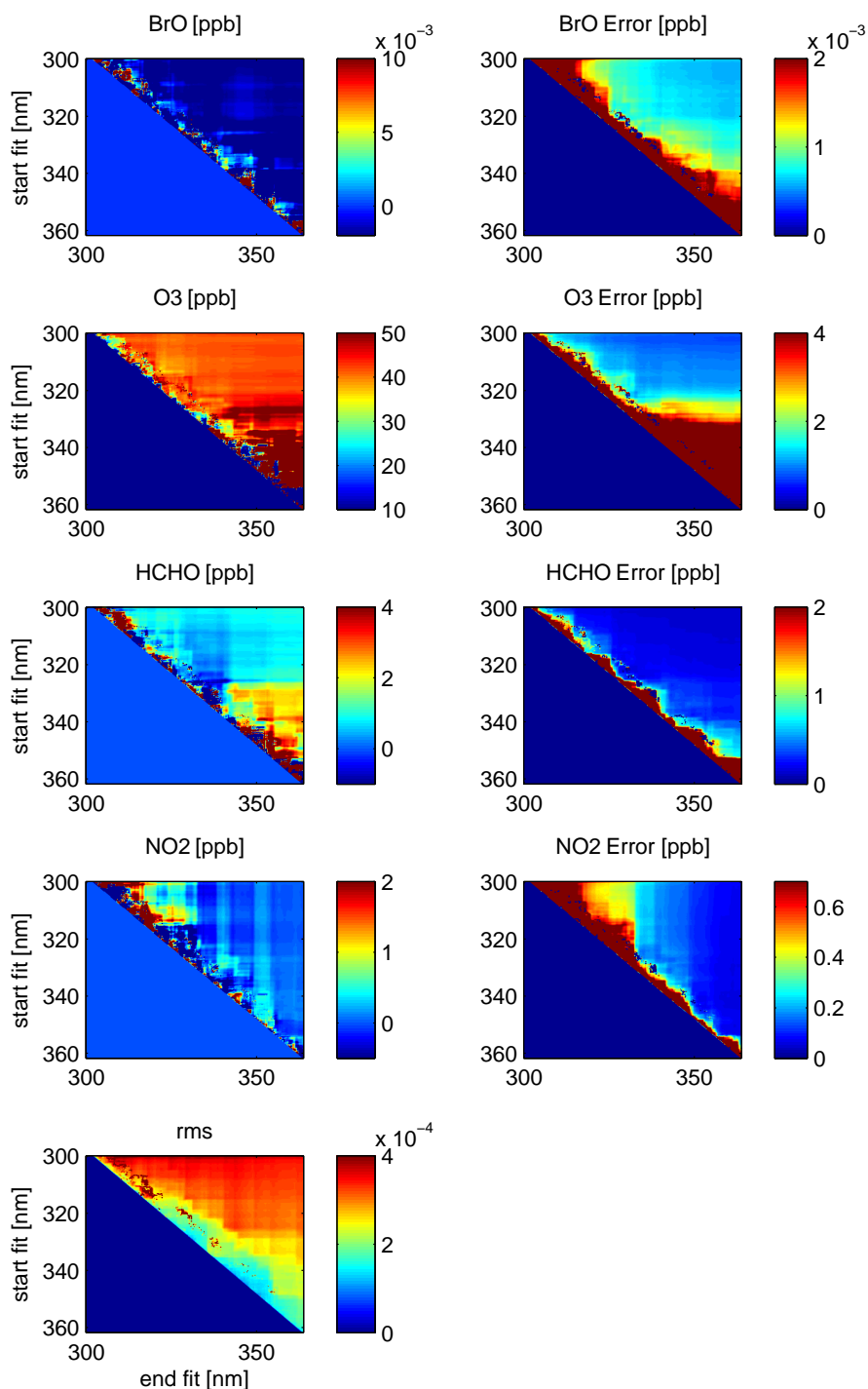
**Abbildung 12.15:** Graphische Darstellung des DOAS-Fitergebnisses bei Variation des Auswerteintervalls. Erstellt aus der LP-DOAS-Messung auf den Reflektor „Coast“ am 13.6.2010 08:24 Uhr UTC.

## Spec 2565 BrO evaluation



**Abbildung 12.16:** Graphische Darstellung des DOAS-Fitergebnisses bei Variation des Auswerteintervalls. Erstellt aus der LP-DOAS-Messung auf den Reflektor „Coast“ am 14.6.2010 00:19 Uhr

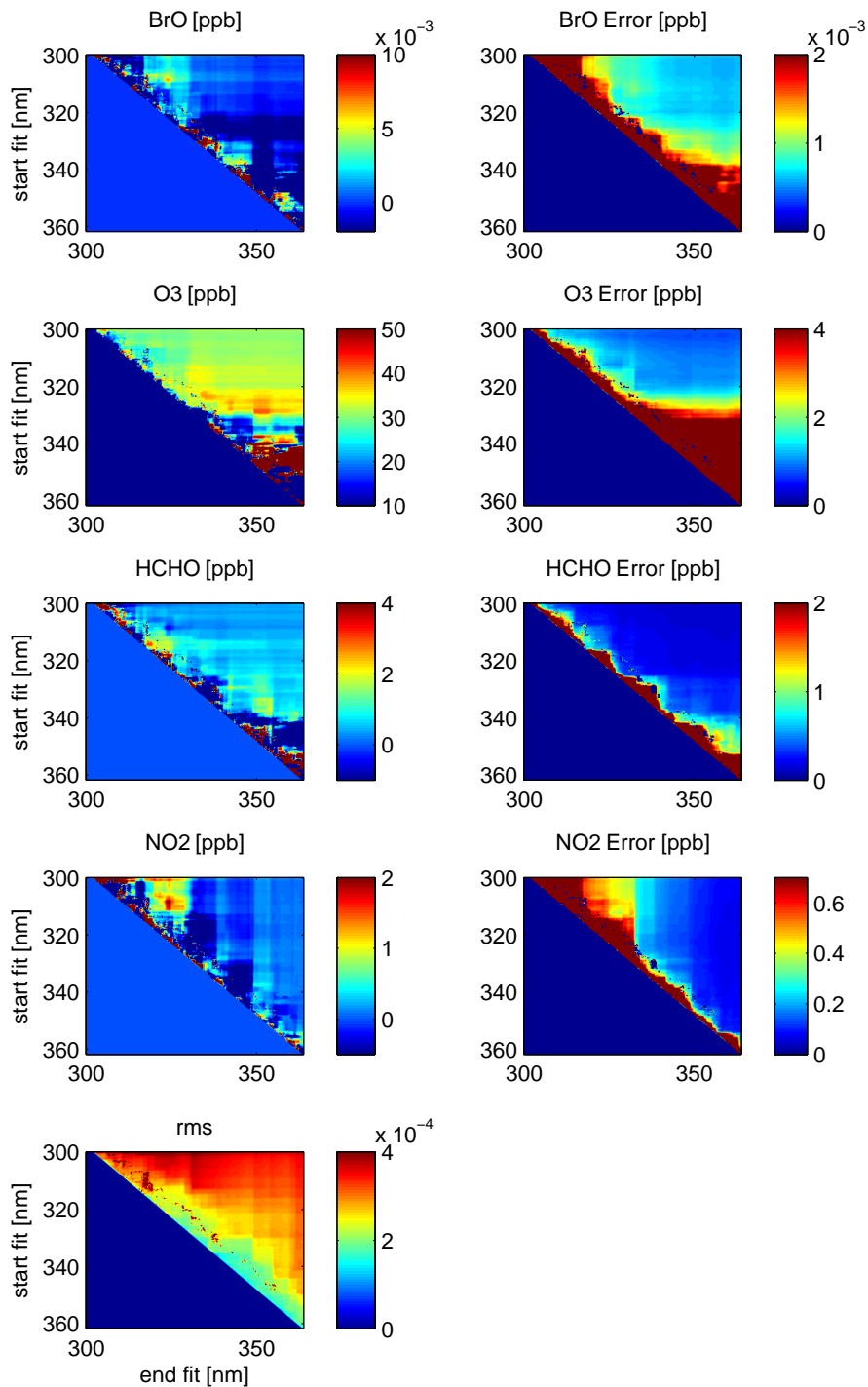
## Spec 4665 BrO evaluation



**Abbildung 12.17:** Graphische Darstellung des DOAS-Fitergebnisses bei Variation des Auswertintervalls. Erstellt aus der LP-DOAS-Messung auf den Reflektor „Coast“ am 15.6.2010 06:48 Uhr UTC.

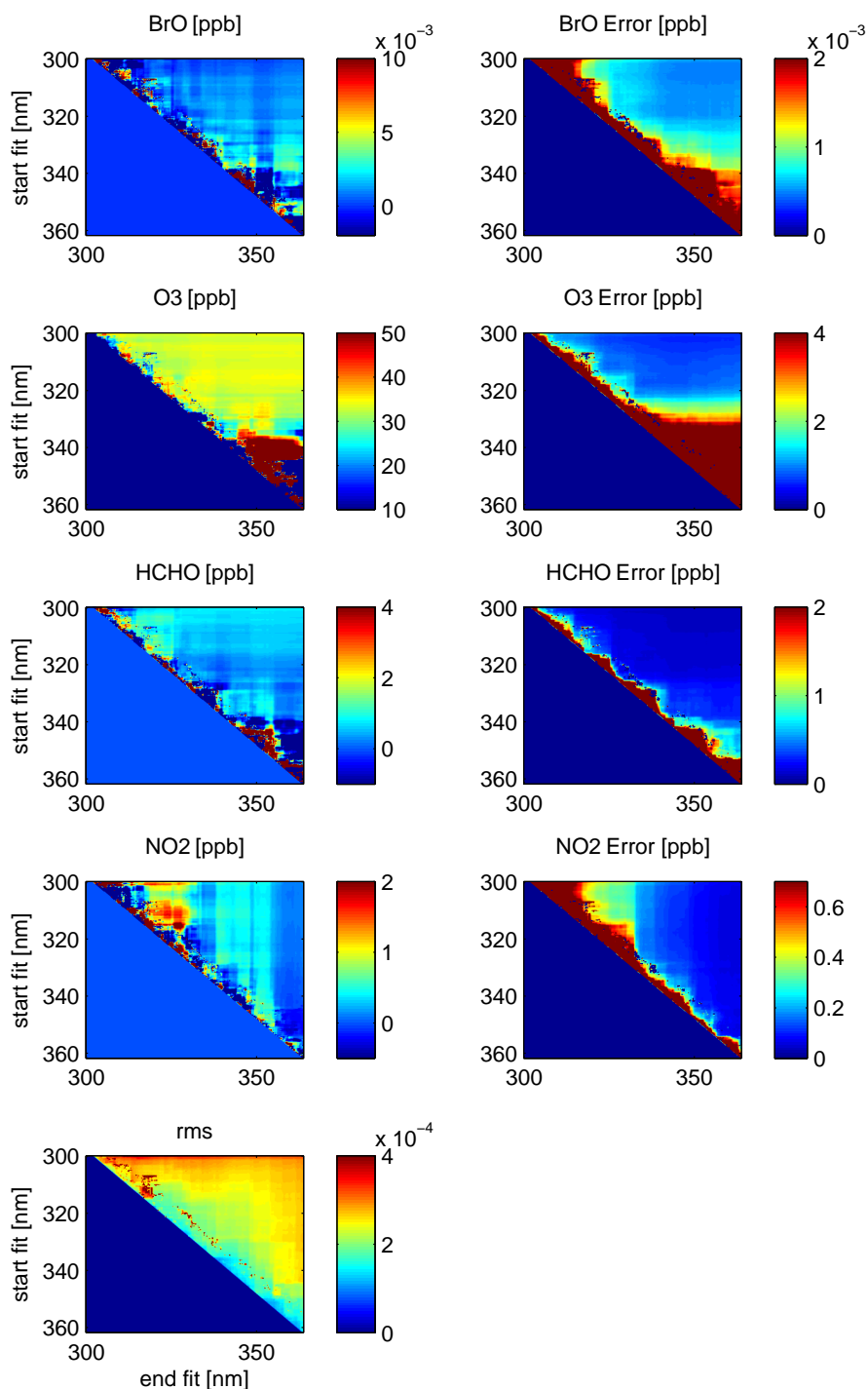


## Spec 7450 BrO evaluation

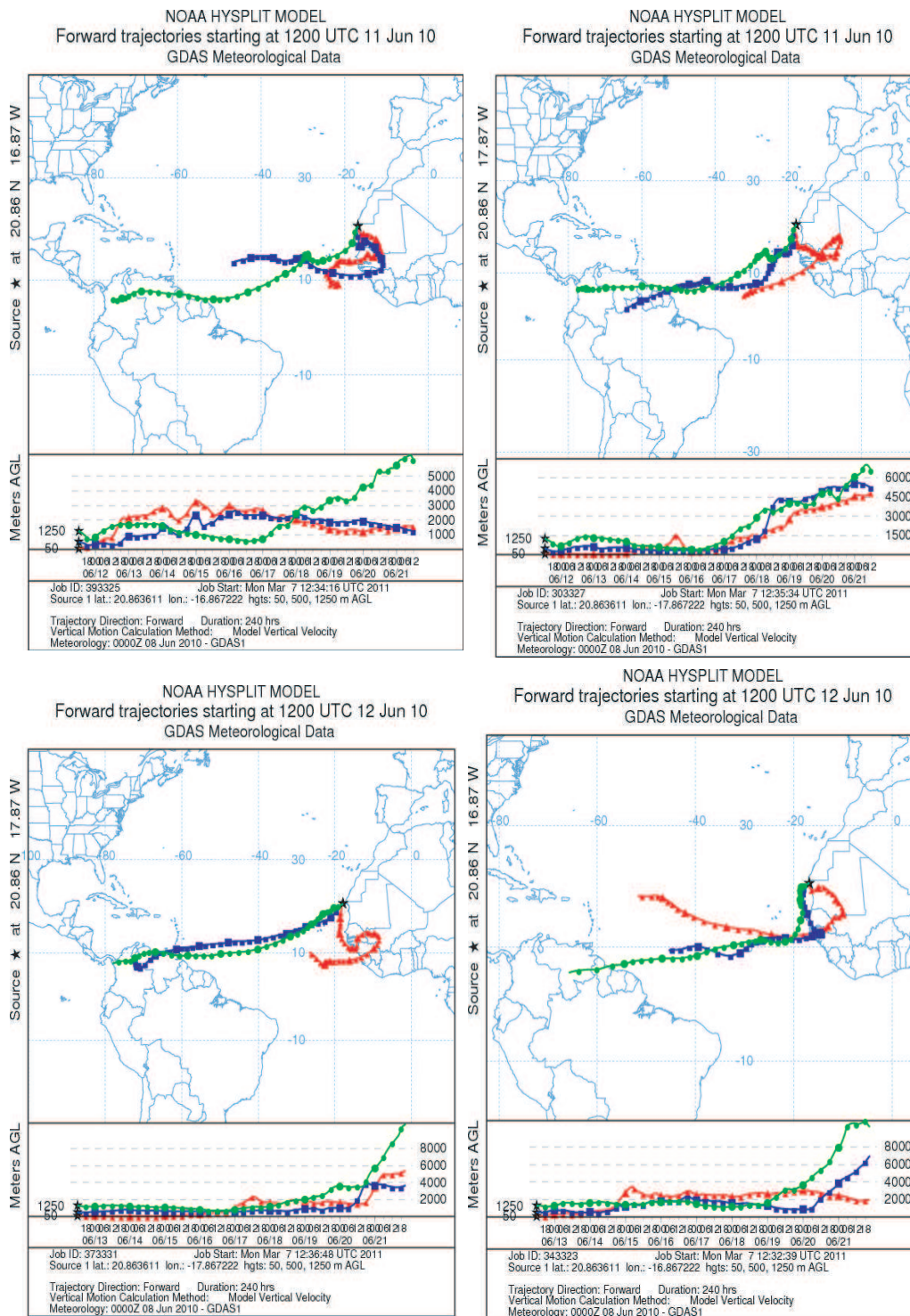


**Abbildung 12.18:** Graphische Darstellung des DOAS-Fitergebnisses bei Variation des Auswertintervalls. Erstellt aus der LP-DOAS-Messung auf den Reflektor „Coast“ am 18.6.2010 00:17 Uhr UTC.

## Spec 8515 BrO evaluation



**Abbildung 12.19:** Graphische Darstellung des DOAS-Fitergebnisses bei Variation des Auswertintervalls. Erstellt aus der LP-DOAS-Messung auf den Reflektor „Coast“ am 18.6.2010 14:30 Uhr UTC.



**Abbildung 12.20:** Vorwärts Trajektorien von der geographischen Position der Poseidon „P399“ in den Tagen der maximalen Bromoxid-Konzentrationen vom 10.-13. Juni 2010, zwecks Vergleich mit LP-DOAS Messungen auf der CVAO.

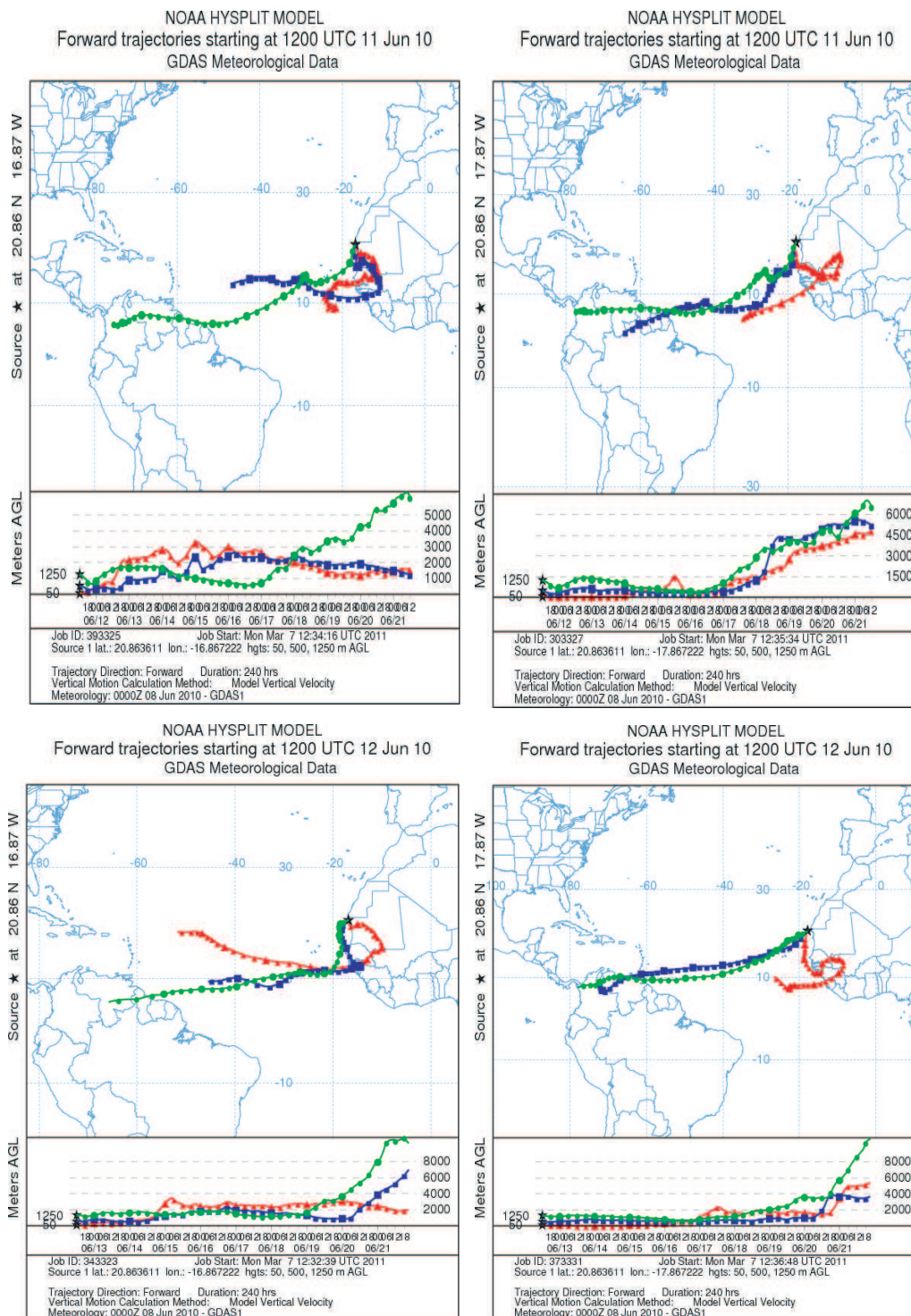
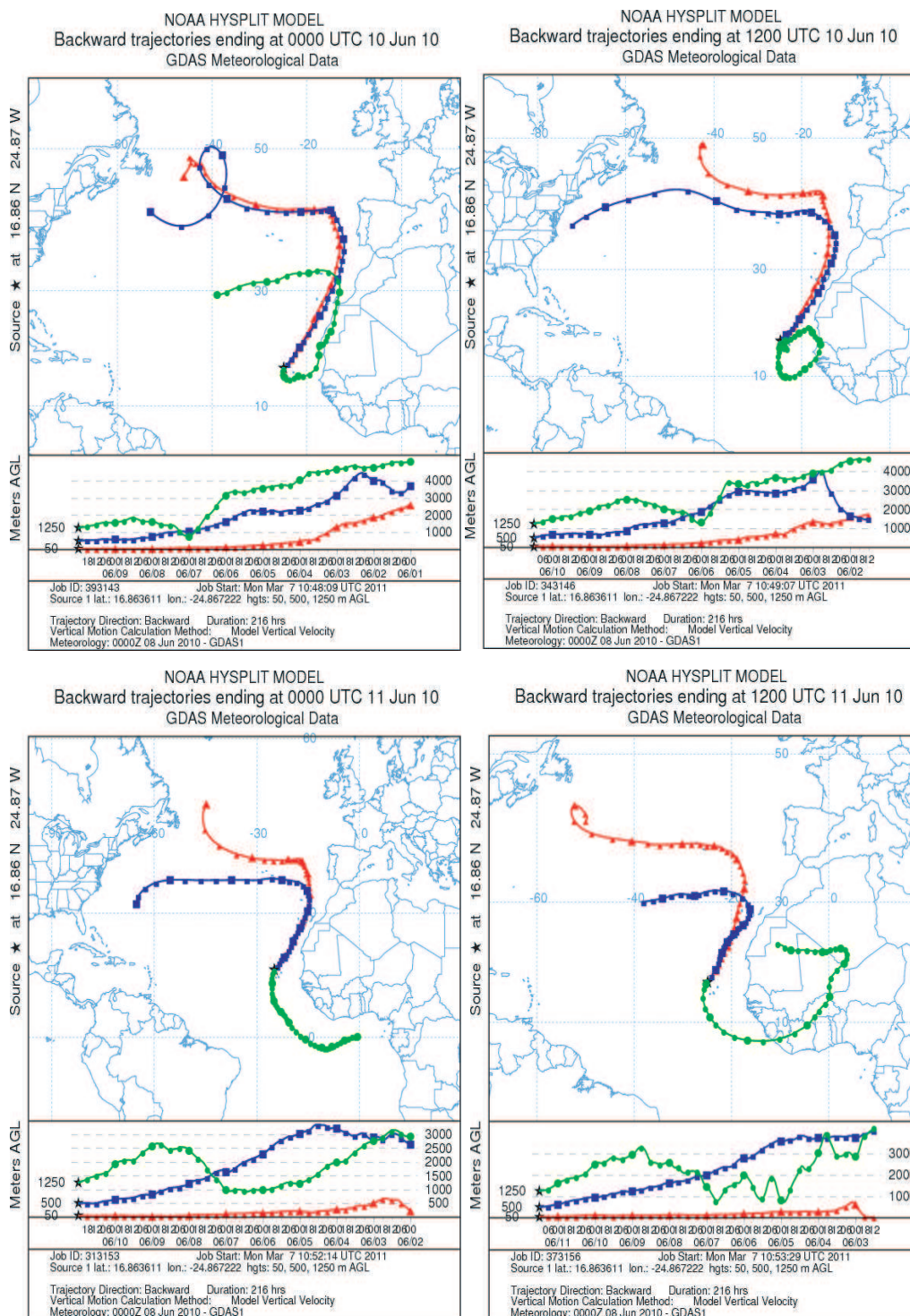


Abbildung 12.21: Vorwärts-Rekonstruktion der Luftmassen vom 12. Juni 2010 „P399“





**Abbildung 12.22:** Rückwärtss-Rekonstruktion der Luftmassen vom 10.-11. Juni 2010





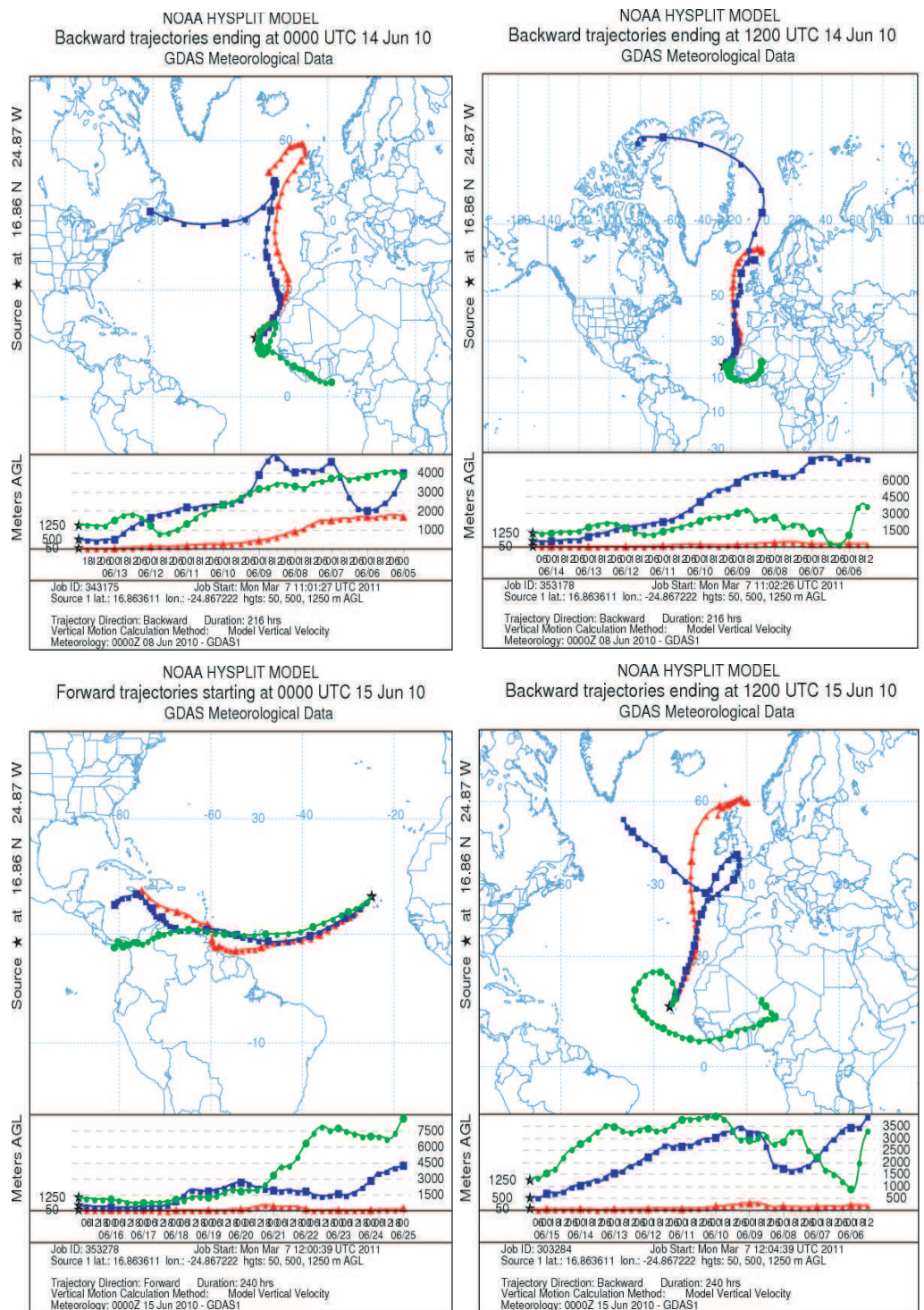


Abbildung 12.24: Rückwärtss-Rekonstruktion der Luftmassen vom 14.-15. Juni 2010





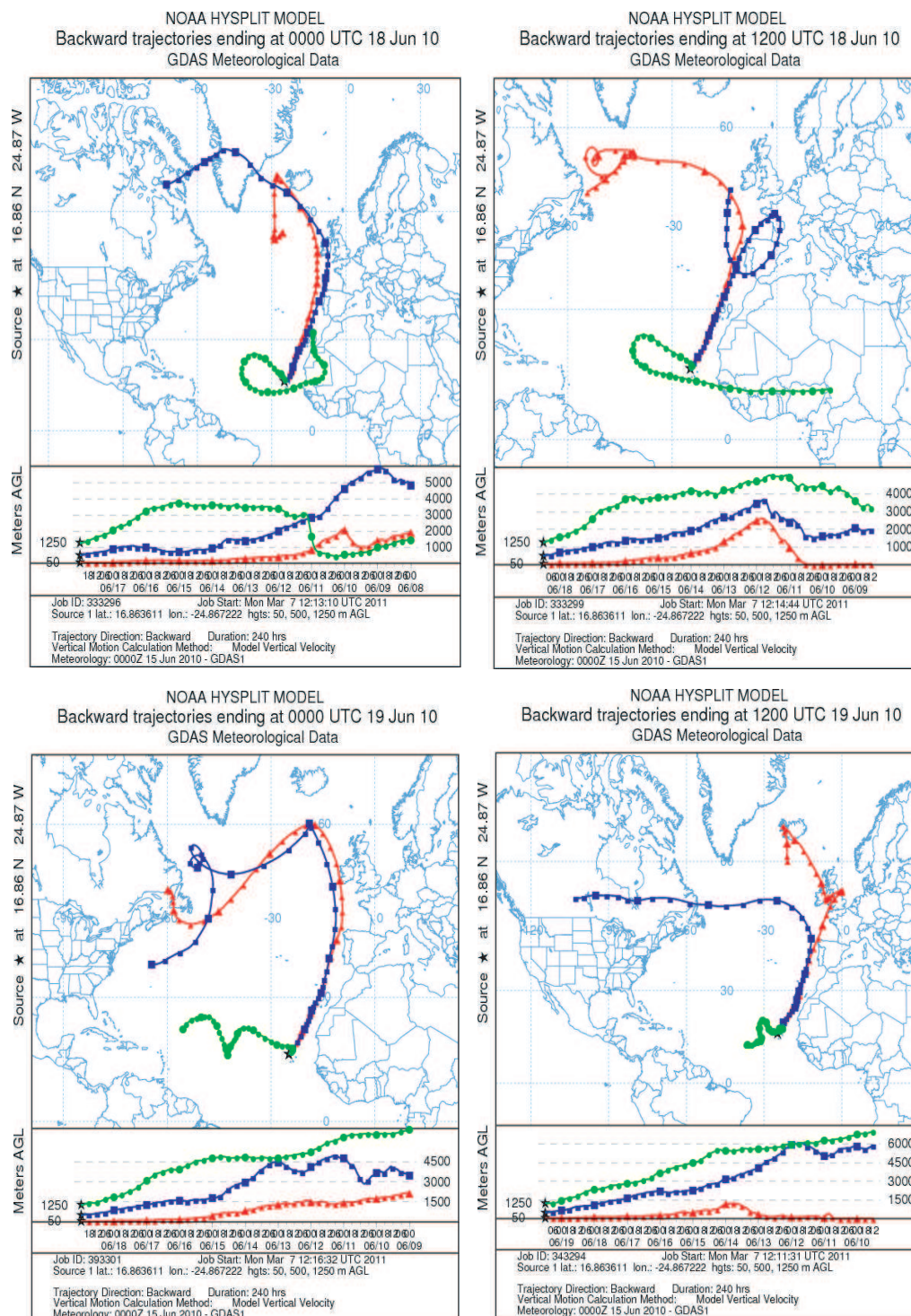


Abbildung 12.26: Rückwärtss-Rekonstruktion der Luftmassen vom 18.-19. Juni 2010



# Literaturverzeichnis

- Axelsson, H., Galle, B., Gustavsson, K., Ragnarsson, P., and Rudi, M. (1990). A transmitting/receiving telescope for doas-measurements using retro-reflector technique. *OSA Technical Digest Series*, 4:641–644.
- Baker, A., Thompson, D., Campos, M., Parry, S., and Jickells, T. (2000). Iodine concentration and availability in atmospheric aerosol. *Atmospheric Environment*, 34(25):4331 – 4336.
- Balbo, J. (2006). *Langzeit-Messungen von Spurengasen und Aerosolen mittels Multi-Axis-DOAS auf dem Hohenpeißenberg und den Kapverdischen Inseln*. PhD thesis, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.
- Ball, S. M., Hollingsworth, A. M., Humbles, J., Leblanc, C., Potin, P., and McFiggans, G. (2010). Spectroscopic studies of molecular iodine emitted into the gas phase by seaweed. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(13):6237–6254.
- Ballschmiter, K. (2002). Pattern and sources of naturally produced organohalogens in the marine environment: biogenic formation of organohalogens. *Chemosphere*, 52:313324.
- Barrie, L. and Platt, U. (1997). Arctic tropospheric chemistry: An overview,. *Tellus*, 49B:449–454.
- Bates, D. and Nicolet, M. (1950). The photochemistry of the atmospheric water vapor. *J. Geophys. Res.*, 55:301.
- Batsaikhan, A. (2007). *Reactive organic species on natural dust*. PhD thesis, Ruprecht Karls Universität Heidelberg.
- Bluhm, K. (2009). *The influence of marine phytoplankton on iodine speciation in the Tropical and Southern Atlantic Ocean*. PhD thesis, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel.
- Bluhm, K., Croot, P., Wuttig, K., and Lochte, K. (2010). Transformation of iodate to iodide in marine phytoplankton driven by cell senescence. *Aquatic Biology*, 11:1–15.
- Bobrowski, N. (2003). Detection of bromine monoxide in a volcanic plume. *Nature*, 423:273–276.
- Brasseur and Solomon (1996). *Aeronomy of the Middle Atmosphere*. Springer.
- Burkholder, J. B., Curtius, J., and Ravishankara, A. R. and Lovejoy, E. R. (2004). Laboratory studies of the homogeneous nucleation of iodine oxides. *Atmos. Chem., Phys.* 4:1934.
- Bussemer, M. (1993). *Der Ring-Effekt: Ursachen und Einfluss auf die spektroskopische Messung stratosphärischer Spurenstoffe*. PhD thesis, Universität Heidelberg , Diplomarbeit.

- Buxmann, J. (2012). *Bromine and Chlorine Explosion' in a Simulated Atmosphere*. PhD thesis, Universität Heidelberg.
- Buxmann, J., Balzer, N., Bleicher, S., Platt, U., and Zetzsch, C. (2012). Observations of bromine explosions in smog chamber experiments above a model salt pan. *International Journal of Chemical Kinetics*, 44(5):312–326.
- Caine, J. M. (2007). Understanding the origin of clouds. *J. M. Caine, Environ. Chem.*, 4:141142.
- Carpenter, J. C. (2003). Iodine in the marine boundary layer. *Chem. Rev.*, 103:4953–4962.
- Carpenter, L., Fleming, Z., Read, K., Lee, J., Moller, S., Hopkins, J., Purvis, R., Lewis, A., Müller, K., Heinold, B., Herrmann, H., Fomba, K., Pinxteren, D., Müller, C., Tegen, I., Wiedensohler, A., Müller, T., Niedermeier, N., Achterberg, E., Patey, M., Kozlova, E., Heimann, M., Heard, D., Plane, J., Mahajan, A., Oetjen, H., Ingham, T., Stone, D., Whalley, L., Evans, M., Pilling, M., Leigh, R. J., Monks, P., Karunaharan, A., Vaughan, S., Arnold, S. R., Tschritter, J., Pöhler, D., Frieß, U., Holla, R., Mendes, L., Lopez, H., Faria, B., Manning, A., and Wallace, D. (2010). Seasonal characteristics of tropical marine boundary layer air measured at the cape verde atmospheric observatory. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 67(2-3):87–140.
- Carpenter, L., W.T., S., S.A., P., P.S., L., B., A., K., H., and U., P. (1999). Short-lived alkyl iodides and bromides at mace head, ireland: Links to biogenic sources and halogen oxide production. *J. Geophys. Res.*, 104:1679–1689.
- Carpenter, L. C., Samantha, M., MacDonald, Shaw, M. D., R., K., Saunders, R. W., Parthipan, R., Wilson, J., and Plane, J. M. C. (2013). Atmospheric iodine levels influenced by sea surface emissions of inorganic iodine. *Nature Geoscience*, 1687:109–111.
- Carroll, M. A. and Thompson, A. (1995). *Progress and Problems in Atmospheric Chemistry*, chapter NO<sub>x</sub> in the non-urban troposphere. Singapore World Scientific.
- Carsten, P. and Georg, P. (2011). Production and role of volatile halogenated compounds from marine algae. *Natural Product Reports*, 28 Issue2:186–195.
- Chance, K. and Spurr, R. (1997). Ring effect studies: Rayleigh scattering, including molecular parameters for rotational raman scattering, and the fraunhofer spectrum. *Applied Optics*, 36:5224–5230.
- Chapman, S. (1930). On ozone and atomic oxygen in the upper atmosphere. *Phil. Mag.*, 7:369–383.
- Chatterjee, S. and Hadi, A. S. (1986). Influential observations, high leverage points, and outliers in linear regression. *Statistical Science*, 1(3):pp. 379–393.
- Chen, W., Gür, B., Spietz, P., Gorshelev, V., Serdyuchenko, A., Burrows, J. P., and Weber, M. (2012). Temperature dependent ozone absorption cross section spectra measured with the gome-2 fm3 spectrometer and first application in satellite retrievals. *Meas. Tech. Discuss*, 5:7983–8015.
- Crutzen, P. (1970). The influence of nitrogen oxides on the atmospheric ozone content. *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.*, 96:320–325.

- Davis, D., Crawford, J., Liu, S., McKee, n. S., Bandy, A. and Thornton, D. R. F., and Blak, e. D. (1996). Potential impact of iodine on tropospheric levels of ozone and other critical oxidants. *J. Geophys. Res.*, 101:2135–2147.
- Deutschmann, T. (2009). *Atmospheric Radiative Transfer Modelling with Monte Carlo Methods*. PhD thesis, Universität Heidelberg.
- Farman J.C., Gardiner B.G., S. J. . (1985). Large losses of total ozone in antarctica reveal seasonal clox/nox interaction. *Nature*, 315:207–210.
- FATHI-AFSHAR, R. and ALLEN, T. M. (1987). Biologically active metabolites from agelas mauritiana. *J. Chem.*, 66:45.
- Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts, J. N. (2000). *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*. Academic Press, San Diego.
- Fleischmann, O., Hartmann, M., and Burrows, J., O. (2004). New ultraviolet absorption cross-sections of bro at atmospheric temperatures measured by a time-windowing fourier transform spectroscopy. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 168:117–132.
- Franklin, D. J., Ruth, L. A., Fernandes, M., Bell, T. G., Bongaerts, R. J., Berges, J. A., and Malin, G. (2012). Identification of senescence and death in emiliana huxleyi and thalassiosira pseudonana : Cell staining, chlorophyll alterations, and dimethylsulfonio-propionate (dmsp) metabolism. *Limnol. Oceanogr.*, 57:305–317.
- Fries, U. (2001). *Spectroscopic Measurements of Atmospheric Trace Gases at Neumayer-Station, Antarctica, Dissertation*. PhD thesis, University of Heidelberg.
- Fuhlbrügge, S. (2011). *Analysis of atmospheric VLS measurements during the DRIVE campaign in the tropical East Atlantic*. PhD thesis, Leibniz-Institut für Meereswissenschaften.
- Fuhlbrügge, S., Krüger, K., Quack, B., Atlas, E., Hepach, H., and Ziska, F. (2012). Impact of the marine atmospheric boundary layer on vsls abundances in the eastern tropical and subtropical north atlantic ocean. *Atmos. Chem. Phys. Discuss*, 12:31205–31245.
- Grainger, J. and Ring, J. (1990). Anomalous fraunhofer line profiles. *Nature*, 193:762.
- Greenblatt, G., Orlando, J., Burkholder, J., and Ravishankara, A. (1990). Absorption measurements of oxygen between 330 and 1140 nm. *Journal of Geophysical Research*, 95:18577–18582.
- Großmann, K., Frieß, U., Peters, E., Wittrock, F., Lampel, J., Yilmaz, S., Tschritter, J., Sommariva, R., von Glasow, R., Quack, B., Krüger, K., Pfeilsticker, K., and Platt, U. (2013). Iodine monoxide in the western pacific marine boundary layer. *Atmos. Chem. Phys.*, 13:33633378.
- Großmann, K., Tschritter, J., Holla, R., Pöhler, D., Frieß, U., and Platt, U. (2011). Maxdoas measurements of bro and io over the eastern tropical north atlantic. *Geophysical Research Abstracts EGU*, Vol. 13:8054–1.
- Grossmann, K. (2010). *Reactive Halogen Species in the Western Pacific*. PhD thesis, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.

- Hausmann, M. and Platt, U. (1999). Spectroscopic measurement of bromine oxide and ozone in the high arctic during polar sunrise experiments. *J. Geophys. Res.*, 99:25399–25413.
- Hebestreit, K. (1999). Measurements of tropospheric bromine oxide in mid- latitudes. *Science*, 283:55–57.
- Hense, I. and Quack, B. (2009). Modelling the vertical distribution of bromoform in the upper water column of the tropical atlantic ocean. *Biogeosciences*, 6(4):535–544.
- Hird, F. J. and Yates, J. R. (1961). The oxidation of protein thiol groups by iodate, bromate and persulphate. *Biochem. J.*, 80:612–0.
- Hönninger, G., von Friedeburg, C., and Platt, U. (2004). Multi axis differential optical absorption spectroscopy (maxdoas). *Atm. Chem. and Phys.*, 4:231–254.
- Hoffmann, T., ODowd, C., and Seinfeld, J. (2001). Io homogeneous nucleation. an explanation for coastal new particle formation. *Geophys. Res. Lett.*, 28 (10):1949–1952.
- Hoffmann, T., Zetzsch, C., and Rossi, M. J. (2007). Chemie von aerosolen. *Chemie in unserer Zeit*, 41:232246 doi: 10.1002/ciuz.200700417.
- Holla, R. (2008). *Langzeit-Messungen von Spurengasen mittels Multi-Axis-DOAS auf den Kapverdischen Inseln*. PhD thesis, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.
- Holla, R. (2012). *Reactive Halogen Species above Salt Lakes and Salt Pans*. PhD thesis, Ruperto-Carola University of Heidelberg.
- Ibrahim, O. (2009). Applications on ground-based tropospheric measurements using multi-axis differential optical absorption spectroscopy. Master’s thesis, Ruperto-Carola University of Heidelberg.
- Jack, G., G., R., and Orlando, J. J. (2008). *Oxidation of the Alkanes*. Oxford University Press.
- Jimenez, J. L., Bahreini, R., Cocker III, D., Zhuang, H., Varutbangkul, V., Flanagan, R., Seinfeld, J., ODowd, C., and Hoffmann, T. (2003). New particle formation from photooxidation of diiodomethane (ch2i2). *J. Geophys. Res.*, 108:doi: 10.1029/2002JD002452.
- Jones, C. E., Hornsby, K. E., Sommariva, R., Dunk, R. M., v. G. R., McFiggans, G., and Carpenter, L. J. (2010). Quantifying the contribution of marine organic gases to atmospheric iodine. *Geo. Phys. Res. L.*, 37:1–6.
- Jones, P. D., New, M., Parker, D. E., Martin, S., and Rigor In, I. G. (1999). Surface air temperature and its changes over the past 150 years. *Reviews of Geophysics.* , doi:199910.1029/1999RG900002, 37, Nr. 2:S. 173199.
- Kandel, R. (1980). *Earth and Cosmos*. Pergamon Press.
- Kerweg, A. (2005). *Global Modelling of Atmospheric Halogen Chemistry in the Marine Boudery Layer*. PhD thesis, Friedrichs-Wilhelms-Universität Bonn.

- Klappenbach, F. (2011). *Aufbau eines DOAS Spektrographen der neueren Generation*. PhD thesis, Ruprecht Karls Universität Heidelberg.
- Kraus, S. (2004). *DOAS Intelligent System*. PhD thesis, Universität Heidelberg.
- Kritz, M. A. and Rancher, J. J. (1980). Circulation of na, cl, and br in the tropical marine atmosphere. *Geophys. Res.*, 85:1633.
- Kurucz, R., Furenlid, I., Brault, J., and Testerman, L. (1984). Solar flux atlas from 296 to 1300 nm. *Tech. rep., National Solar Observatory, New Mexico, U.S.A.*, 1:1–5.
- Lampel, J. (2010). *Ship-borne MAX-DOAS Measurements of Tropospheric Halogen Oxides on Atlantic Transects*. PhD thesis, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.
- Leighton, P. (1961). *Photochemistry of air pollution*. Academic Press, New York.
- Lindberg, S., Brooks, S., Lin, C.-J., Scott, K., Landis, M., Stevens, R.K. and Goodsite, M., and Richter, A. (2002). Dynamic oxidation of gaseous mercury in the arctic troposphere at polar sunrise, environ. *Sci. Technol.*, 36:1245–1256.
- Lovelock, J. E., Maggs, K. J., and Wade, R. J. (1973). Flux of gases across the air-sea interface. *Nature*, 247:241, 194.
- Mahajan, A. S., Plane, J. M. C., Oetjen, H., Mendes, L., Saunders, R. W., Saiz-Lopez, A., Jones, C. E., Carpenter, L. J., and McFiggans, G. B. (2008). Supplementary material measurement and modelling of reactive halogen species over the tropical atlantic ocean. *atmos-chem-phys.*, 10:4611–201.
- Martin, M. (2007). *Measurements of Halogen Oxide Radicals over the North Atlantic*. PhD thesis, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.
- Martin, M. (2009). Bro measurements over the eastern north-atlantic. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9:95459554.
- Martino, M., Peters, L., and Plane, J. C. (2005). The photolysis of dihalomethanes in surface seawater. *Environ. Sci. Technol.*, 39:7097–7101.
- McFiggans, G. H., Burgess, C. R., Allan, J., Cubison, M., Alfarra, M., Saunders, R., Saiz-Lopez, A., Plane, J. M. C., Wevill, D., Carpenter, L., Rickard, A., and Monks, P. (2004). Direct evidence for coastal iodine particles from laminaria macroalgae linkage to emissions of molecular iodine. *Atmos. Chem. Phys.*, 4:701–713.
- Mehler, A. H. (1951). Studies on reactions of illuminated chloroplasts. ii. stimulation and inhibition of the reaction with molecular oxygen. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 34(2):339 – 351.
- Meller, R. and Moortgat, G. (2000). Temperature dependence of the absorption cross sections of formaldehyde between 223 and 323 k in the wavelength range 225–375 nm. *Journal of Geophysical Research*, 105:7089–7101.
- Merten, A., Tschritter, J., and Platt, U. (2011). Design of differential optical absorption spectroscopy long-path telescopes based on fiber optics. *Optical Society of America*, 1280:12–80.

- Molina, M. and Rowland, F. (1974). Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atomcatalysed destruction of ozone. *Nature*, 249:810812.
- Mozurkewich, M. (1995). Mechanisms for the release of halogens from sea-salt particles by free radical reactions. *JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH*, 100:199–213.
- Mössinger, J. and Cox, R. A. (2001). Heterogeneous reaction of hoi with sodium halide salts. *Phys.Chem.A*, 105:5165.
- Mueller, K., Lehmann, S., van Pinxteren, D., Gnauk, T., Niedermeier, N., Wiedensohler, A., and Herrmann, H. (2010). Particle characterization at the cape verde atmospheric observatory during the 2007 rhamble intensive. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 10:27092721.
- Parrish, D. D., Trainer, M., Williams, E. J., Fahey, D. W., Fahey, D. W., Hubler, G., Eubank, C. S., Liu, S. C., Murphy, P. C., Albritton, D. L., and Fehsenfeld, F. C. (1986). Measurements of the  $\text{NO}_x\text{-O}_3$  photostationary state at Niwot Ridge, Colorado. *J. Geophys. Res.*, 91(D5):5361–5370.
- Pöhler, D. (2010). *Determination of two dimensional trace gas distributions using tomographic LP- DOAS measurements in the city of Heidelberg, Germany*. PhD thesis, University of Heidelebrg.
- Pöhler, D., Vogel, L., Frieß, U., and Platt, U. (2010). Observation of halogen species in the amundsen gulf, arctic, by active long-path differential optical absorption spectroscopy. *PNAS*, 107:65826587.
- Platt, U. and Janssen, C. (1995). Observation and role of the free radicals  $\text{NO}_3$ ,  $\text{ClO}$ ,  $\text{BrO}$ , and  $\text{IO}$  in the troposphere. *Faraday Discuss.*, 100:175198.
- Platt, U., Perner, D., and Pätz, H. (1979). Simultaneous measurements of atmospheric  $\text{CH}_2\text{O}$  and  $\text{NO}_2$  by differential optical absorption. *J. Geophys. Res.*, 84:6329–6335.
- Platt, U. and Stutz, J. (2008). *Differential Optical Absorption Spectroscopy - Principles and Application*. Springer, Heidelberg, Germany, 1. edition.
- Quack, B., Atlas, E., Petrick, G., and Wallace, D. W. R. (2007a). Bromoform and dibromomethane above the mauritanian upwelling: Atmospheric distributions and oceanic emissions. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 112(D9):n/a–n/a.
- Quack, B., B., Atlas, E., Petric, G., Petrtroud, S., Schauffler, R., and Wallace, D. (2004). Oceanic bromoform sources for the tropical atmosphere. *Geophys. Res. Lett.*, 31:: L23S05, doi:10.1029/2004GL020597.
- Quack, B., Peeken, I., Petrick, G., and Nachtigall, K. (2007b). Oceanic distribution and sources of bromoform and dibromomethane in the mauritanian upwelling. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 112(C10):n/a–n/a.
- Read, K. A., Anoop, Mahajan, S., Carpenter, L. J., Evans, M. J., Faria, B. V. E., Heard, D. E., Hopkins, J. R., D., L. J., Moller, S. J., Lewis, A. C., Mendes, L., McQuaid, J. B., Oetjen, H., Saiz-Lopez, A., J., P. M., and Plane, J. M. C. (2008). Extensive halogen-mediated ozone destruction over the tropical atlantic ocean. *Nature*, Vol 453:1232–1235.



- Roedel, W. (2000). *Physik unserer Umwelt - Die Atmosphäre*. Springer, Heidelberg, Germany, 3. edition.
- Röth, E.-P., Schiller, C., Müller, M., Klein, E., and Schmidt, U. (1994). Balloon-borne measurements of the ultraviolet flux in the arctic stratosphere during winter. in: Ozone in the troposphere and stratosphere. *Hrsg: R.D. Hudson, NASA Conference Publication*, 3266:488–491.
- Rubin, M. B. (Retrieved 2008). "the history of ozone. the schönbein period, 1839-1868". *Bull. Hist. Chem.*, 26 (1):40–56.
- Saiz-Lopez, A., Shillito, J., Coe, H., and Plane, J. M. C. (2006). Measurements and modelling of i2, io, oio, bro and no3 in the mid-latitude marine boundary layer. *Atmos. Chem. Phys.*, 6:15131528.
- Sander, R., Keene, W., Pszenny, A., Arimoto, R., Ayers, G., Baboukas, E., Cainey, J., Crutzen, P., Duce, R., Hönninger, G., Huebert, B. J., Maenhaut, W., Mihalopoulos, N., Turekian, V., and Van Dingenen, R. (2003). Inorganic bromine in the marine boundary layer: a critical review. *Atmos. Chem., Phys.* 3:13011336.
- Sandy, Carter-Franklin, J. N., Martin, J., and Butler, A. (2011). Vanadium bromoperoxidase from *delisea pulchra*: enzyme-catalyzed formation of bromofuranone and attendant disruption of quorum sensing. *The Royal Society of Chemistry*, 47:12086–12088.
- Seitz, K., Buxmann, J., Pöhler, D., Sommer, T., Tschritter, J., Neary, T., ODowd, C., and Platt, U. (2010). The spatial distribution of the reactive iodine species io from simultaneous active and passive doas observations. *Atmos. Chem. Phys.*, 10:2112–2128.
- Smetacek, V., Klaas, C., Volker, H., Strass, P., Assmy, M., Montresor, B., Cisewski, N., Savoye, A., Webb, F., dOvidio, J., Arrie, U., Bathmann, R., Bellerby, G., Mine, B., Croot, P., Gonzalez, S., Joachim, H., Gerhard, J., Herndl, L., Hoffmann, J., Harry, L., Losch, M., Mills, M., Craig, N., Peeken, I., R., R., and Oliver, S. (2012). Deep carbon export from a southern ocean iron-fertilized diatom bloom. *Nature*, 487:313–319.
- Smetacek, V. e. a. (2008). The next generation of iron fertilization experiments in the southern ocean. *Phil. Trans. R. Soc. A*, 1:1.
- Solomon, S. (1990). Progress towards a quantitative understanding of antarctic ozone depletion. *Nature*, 9:347–354.
- Solomon, S., Sanders, R. W., Carroll, M. A., and Schmeltekopf, A. L. (1989a). Visible and near-ultraviolet spectroscopy at mcmurdo station, antarctica, 5. observations of the diurnal variations of bro and oclO. *J. Geophys. Res.*, 94, 11:393–11,403.
- Stutz, J. and Platt, U. (1996). Numerical analysis and error estimation of differential optical absorptin spectroscopy measurements with least squares methods. *Appl. Opt.*, 35:6041–6053.
- Stutz, J. and Platt, U. (1997). Improving long-path differential optical absorption spectroscopy with a quartz-fibre mode mixer. *Appl. Opt.*, 36(6):1105–1115.
- Temme, C. (2003). *Reaktion des Quecksilbers und seiner Spezies in bodennahen Luftschichten der Arktis*. PhD thesis, Friedrich Schilller Universität Jena.

- Toumi, R. (1994). Bromoxid as a sink for dimethylsulphide in the marine atmosphere. *Geophys. Res. Lett.*, 21:117120.
- Tschritter, J. (2007). *Entwicklung einer DOAS-Optik der 3. Generation und ein Vergleich mit herkömmlichen Systemen*. PhD thesis, Institute for Environmental Physics, University of Heidelberg.
- Tsunogai, S., H. (1971). Iodine in the surface water of the ocean. *Journal of the Oceanographical Society of Japan*, 27:67–72.
- Vaughan, S., Ingham, T., Whalley, L. K., Stone, D., Evans, M. J., Read, K. A., Lee, J. D., Moller, S. J., Carpenter, L. J., Lewis, A., Fleming, Z. L., and Heard, D. E. (2012). Seasonal observations of OH and HO<sub>2</sub> in the remote tropical marine boundary layer. *Atmos. Chem. Phys.*, 12:2149–2172.
- Vogel, L., Sihler, H., Lampel, J., Wagner, T., and Platt, U. (2012). Evaluation wavelength range mapping, a tool to optimize the evaluation window in differential optical absorption spectroscopy. *Atmos. Meas. Tech.*, 12:11.
- Voigt, S., Orphal, J., and Burrows, J. (2002). The temperature and pressure dependence of the absorption cross-sections of NO<sub>2</sub> in the 250 – 800 nm region measured by fourier-transform spectroscopy. *J. Photochem. Photobiol. A*, 149:1–7.
- von Glasow, R. and Crutzen, P. (2004). Model study of multiphase dms oxidation with a focus on halogens. *Atmos. Chem. Phys.*, 4:589–608.
- von Glasow, R. and Crutzen, P. J. (2007). Tropospheric halogen chemistry. *Treatise on Geochemistry*, Vol. 4.02:1–67.
- von Glasow, R., Sander, R., Bott, A., and Crutzen, P. (2002). Modeling halogen chemistry in the marine boundary layer. 1. cloud-free mbl. *J. Geophys. Res.*, 107D:4341.
- Wagner, T., Beirle, S., and Deutschmann, T. (2009). Three-dimensional simulation of the ring effect in observations of scattered sun light using monte carlo radiative transfer models. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2:113–124.
- Williams, J., Gros, V., Atlas, E., Maciejczyk, K., Batsaikhan, A., SchÄ¶ler, H. F., Forster, C., Quack, B., Yassaa, N., Sander, R., and Van Dingenen, R. (2007). Possible evidence for a connection between methyl iodide emissions and saharan dust. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 112(D7):n/a–n/a.
- Wilmouth, D. M., Hanisco, T. F., Donahue, N. M., and Anderson (1999). Fourier transform ultraviolet spectroscopy of the a<sub>253/2</sub> x<sub>253/2</sub> transition of bro. *Phys. Chem. A*, 103:8935–8945.
- Wong, G. T. F., Ajcharaporn, U., Piumsomboon, M., W., and Dunstan (2002). The transformation of iodate to iodide in marine phytoplankton cultures. *MARINE ECOLOGY PROGRESS SERIES*, 237:27–39.
- Yilmaz, S. (2012). *Retrieval of Atmospheric Aerosol and Trace Gas Vertical Profiles using Multi-Axis Differential Optical Absorption Spectroscopy*. PhD thesis, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.

- Zingler, J. and Platt, U. (2005). Iodine oxide in the dead sea valley: Evidence for inorganic sources of boundary layer io. *Journal of Geophysical Research*, 110:307.
- Ziska, F., Quack, B., Abrahamsson, K., Archer, S. D., Atlas, E., Bell, T., Butler, J. H., Carpenter, L. J., Jones, C. E., Harris, N. R. P., Hepach, H., Heumann, K. G., Hughes, C., Kuss, J., Krüger, K., Liss, P., Moore, R. M., Orlikowska, A., Raimund, S., Reeves, C. E., Reifenhäuser, W., Robinson, A. D., Schall, C., Tanhua, T., Tegtmeier, S., Turner, S., Wang, L., Wallace, D., Williams, J., Yamamoto, H., Yvon-Lewis, S., and Yokouchi, Y. (2013). Global sea-to-air flux climatology for bromoform, dibromomethane and methyl iodide. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 13(2):5601–5648.



# Abbildungsverzeichnis

2.1	Aufbau der Atmosphäre . . . . .	6
3.1	Halogenchemie im Überblick . . . . .	13
3.2	Die wichtigsten Reaktionen der Halogenchemie . . . . .	19
3.3	Biologische Umwandlung von Iodat zu Iodid . . . . .	20
3.4	Produktion von Iodmonoxid aus Iodid . . . . .	21
3.5	Die wichtigsten Brom- und Chlor-Reaktionen . . . . .	23
4.1	Differenzielle Absorptionsbanden . . . . .	26
4.2	Skizzierter Lichtweg bei Bewölkung . . . . .	27
5.1	. . . . .	29
5.2	Darstellung des Lichtwegs bei MAX-DOAS Messungen . . . . .	30
5.3	Schematischer Aufbau eines MAX-DOAS Teleskops . . . . .	34
5.4	Skizze für Berechnung der Teleskoplichtstärke. . . . .	35
5.5	Einblick in einen OMT ct f60 Spektrograph . . . . .	39
5.6	10 normierten Intensitäten der verschiedenen Ordnungen für verschiedene Gitter	39
5.7	Lichtwegs eines Cherney Turner Spektrographen . . . . .	40
5.8	Schematischer Aufbau eines Mini-MAX-DOAS Instrumentes . . . . .	41
5.9	Temperaturverlauf über 3 Monate des Mini-MAX-DOAS Instrumentes auf der CVAO . . . . .	43
5.10	Aufbauschema Multi-MAX-DOAS Teleskop und Spektrographenbox . . . . .	44
5.11	Bilder von Multi-MAX-DOAS Teleskop und der Spektrographen Box . . . . .	44
5.12	Spaltfunktion vor und nach Einbau einer Spaltblende . . . . .	46
5.13	Faserbündel des Multi-MAX-DOAS Instruments . . . . .	47
5.14	Aufbauskizze des Mobilen MAX-DOAS Instruments . . . . .	48
5.15	Mobile MAX-DOAS-Instrumente während Messungen auf der „HaloCaVe 2010 “ Kampagne . . . . .	49
5.16	Piktogramm eine Schiffes mit Roll und Stampf- Bewegungen und den Blick- richtungen des MAX-DOAS Teleskops . . . . .	51
5.17	Horizont Messung von der Polarstern ANT XXVI/1 Überfahrt . . . . .	52
5.18	Aufbauskizze des neigungskompensierenden Schiffsteleskopes . . . . .	54
5.19	Bild des Schiffsinstruments „Schwampel“ . . . . .	55
5.20	Funktionsprinzip des aktiven DOAS Verfahrens . . . . .	56
5.21	Aufbauschema des Lang-Pfad-Faser-DOAS-Systems (abgeändert übernommen aus Merten 2008). . . . .	57
5.22	Aufbauschema des verwendeten Faser-LP-DOAS-Systems . . . . .	59
5.23	Vergleich der Quanteneffizienz eines vorderseitig (Front-Sided) belichteten und eines rückseitig belichteten (Back-Thinned) Detektors. . . . .	60
5.24	Skizze eines 6-7-1 Y-Faser-Lichtleiter-Büdel. LP-Faser-DOAS Aufbau . . . . .	60
5.25	Lang-Pfad-Teleskop vor dem UEA-Messcontainer . . . . .	61

6.1	RMS der Fit-Reststruktur des BrO-Fits 2° Elevation . . . . .	66
6.2	Statistische Verteilung eines Messwertes mit statistischen Fehlern . . . . .	67
7.1	Beschreibung der Messgeometrie eines MAX-DOAS-Instrumentes. . . . .	73
7.2	Arbeitsschema der Spurenstoff-Profilberechnungen nach Yilmaz 2012. . . . .	76
7.3	MAX-DOAS-Auswertungen mit nicht auf Luft konvertierten HCHO Wirkungsquerschnitt . . . . .	79
7.4	Finale Fiteinstellungen mit BrO-Wirkungsquerschnitt Fleischmann und einem begrenztem Shift von 0.1 nm. . . . .	80
7.5	Beispielfit mit scheinbar nicht vorhandenem BrO . . . . .	82
7.6	Beispielfit einer mittleren BrO-Konzentration . . . . .	83
7.7	BrO-Auswertung mit ersten Einstellungen Oktober und November 2006 . . . . .	84
7.8	Graphische Darstellung der Variation der Auswertebereiche mit den finalen Einstellungen (Vogel-Siehler-Plot) vom 12.12.2006 . . . . .	86
8.1	Zeitliche Übersicht der auf den Kap Verdischen Inseln durchgeführten Messungen von 2006 bis 2011. . . . .	87
8.2	Bild des Kap Verden Atmosphären Observatorium „CVAO“. . . . .	88
8.3	Lageplan der landbasierten DOAS-Messungen auf SAO Vicente. . . . .	89
8.4	Gemittelter Tagesgang BrO CVAO 2006-2008 . . . . .	92
8.5	Jahresgang BrO CVAO HD-MAX-DOAS 2006-2008 . . . . .	93
8.6	Modellierter BrO-Tagesgang . . . . .	94
8.7	Gemittelter-Tagesgang IO HD-MAX-DOAS CVAO 2006-2008 . . . . .	96
8.8	Jahresgang IO-HD-MAX-DOAS CVAO 2006-2008 . . . . .	97
8.9	Modellierter IO Tagesgang . . . . .	98
8.10	Luftmassenbestimmung anhand von Aerosolmessungen auf der CVAO . . . . .	98
8.11	Messungen Read 2008 . . . . .	99
8.12	UEA-LP-DOAS Messungen CVAO Mahajan . . . . .	99
8.13	Übersicht der UEA-LP-DOAS Messungen . . . . .	101
8.14	Überlappung der verfügbaren UEA LP-Messungen mit existierenden Mini-MAX-DOAS-Messungen. . . . .	103
8.15	MAX-DOAS LP-DOAS Messungen 11. Dezember 2006 . . . . .	104
8.16	Überlappungen UEA-LP-DOAS und HD-MAX-DOAS . . . . .	105
8.17	Vergleich zweier Messtage von UEA-LP-DOAS und HD-MAX-DOAS . . . . .	107
8.18	Multi-MAX-DOAS Halocave 2010 . . . . .	109
8.19	HD-Langpfad-Teleskop bei Nacht . . . . .	110
8.20	Verteilung der LP-DOAS Lichtwege . . . . .	111
8.21	Gemittelte Tagesgänge von allen LP-DOAS Messungen . . . . .	114
8.22	Gemittelte Tagesgänge von Zeitgleichen LP-DOAS Messungen . . . . .	115
8.23	Vergleich der BrO-LP-DOAS mit dem Multi-MAX-DOAS vom 5.06.-15.06.2010	116
8.24	Vergleich der BrO-HD-LP-DOAS mit dem HD-Multi-MAX-DOAS vom 15.06.-20.06.2010 . . . . .	117
8.25	Lichtstrahl des HD-LP-DOAS auf den Reflektor Baia . . . . .	117
8.26	DOAS-Instrument verwendet auf Poseidon Kampagne P399 . . . . .	118
8.27	IO-MAX-DOAS Iodid und Chla-Messungen während der Poseidon P348 Kampagne . . . . .	120
8.28	Bromoxidmessungen während der P348 . . . . .	121
8.29	Zeitreihe aller Spurengase der IO-MAX-DOAS Messungen während der Poseidon P348 Kampagne . . . . .	122
8.30	Bild des Messteleskops auf dem Vordeck der Atalante. . . . .	123

8.31	Iodoxid-Messungen während der Atalante 2008 . . . . .	124
8.32	Bromoxidmessungen während der Atalante 2008-Kampagne . . . . .	125
8.33	Zeitreihe mit allen Elevationen der Bromoxidmessungen während der Atalante 2008-Kampagne. . . . .	126
8.34	Kurs Poseidon auf der DRIVE-Kampagne (Bild übernommen von S. Fuhlbrügge, IFM-GEOMAR, Kiel [Fuhlbrügge (2011)]). . . . .	127
8.35	Organische Halogenverbindungen gemessen im Juni 2010 auf der CVAO und an Bord der Poseidon P399 von B.Quack et al . . . . .	130
8.36	Schräge Säulendichten von Na-Aerosol, Chla und BrO . . . . .	131
8.37	Die wichtigsten physikalischen und chemischen Parameter der P399-Kampagne 2010 im geographischen Überblick. . . . .	132
8.38	Zeitreihe der wichtigsten physikalischen und chemischen Parameter der P399	133
8.39	Zeitreihe von organischen Halogenverbindungen während der P399 in der Atmosphäre . . . . .	134
8.40	Zeitreihe der gelösten organischen Halogenverbindungen während der P399 im Ozean . . . . .	135
8.41	Zeitreihe der aus 24-Stunden-Filterproben erhaltenen Aerosol-Analysen . .	136
8.42	Zusammenhänge zwischen den Aerosoltypen . . . . .	137
8.43	Windvektoren vom 09.06.2010 und 10.06.2010 auf der Schiffskampagne P399	138
8.44	Monatsmittel im Juni 2010 der Chlorophyll a- und Cyanobakterien-Verteilung aus Satellitenbeobachtungen, übernommen aus Fahrtbericht P399 (Tegen et al.). . . . .	138
8.45	Brom- und IO-Karte P399 . . . . .	139
8.46	Bromoxid-Messungen auf P399 . . . . .	141
8.47	IO-, O <sub>4</sub> - und Glyoxal-Messungen auf P399 . . . . .	142
8.48	Vertikal-Profile der Gemessenen Spurengase . . . . .	143
9.1	Schema der wichtigsten Halogen-Freisetzungsmechanismen. . . . .	145
9.2	Vektoranalyse 01.-24.06.2010 . . . . .	156
9.3	Vektoranalyse 01.-06.06.2010 . . . . .	157
9.4	Vektoranalyse 7.-16. Juni . . . . .	158
9.5	Vektoranalyse 16.-24.06.2010 . . . . .	159
9.6	IO Vektoranalyse 01.-24.06.2010 . . . . .	162
9.7	IO Vektoranalyse 01.-07.06.2010 . . . . .	163
9.8	IO Vektoranalyse 07.-16.06.2010 . . . . .	164
9.9	IO Vektoranalyse 16.-24.06.2010 . . . . .	165
9.10	Weltkarte IO . . . . .	167
9.11	BrO-Polarstern-Messungen Atlantik Transekte . . . . .	167
12.1	MAX-DOAS P399 vom 3. Juni 2010 . . . . .	179
12.2	Satellitenbild der Kap Verdischen Inseln . . . . .	180
12.3	Luftmassen-Rekonstruktion am Tag des BrO Maximums (13 Juli 2010) während der P399 . . . . .	181
12.4	Rekonstruktion der Luftmassen vom (12 Juli 2010) während der P399 Schiffskampagne . . . . .	182
12.5	Für die HD-LP-DOAS Messungen verwendeten Reflektoren an ihren Standorten. . . . .	182
12.6	Liste aller Stationen während der DRIVE Kampagne (P399). . . . .	183
12.7	Analyseergebnisse der während der P399 gesammelten Aerosolproben . . .	183
12.8	MAX-DOAS P399 vom 13. Juni 2010 . . . . .	184

12.9 Vergleich mobiles MAX-DOAS mit Schiffsmessungen . . . . .	185
12.10 Vergleich zwischen HD-LP-DOAS, mobilem MAX-DOAS und Schiffsmes- sungen . . . . .	186
12.11 Vergleich zwischen mobilem MAX-DOAS und Schiffsmessungen . . . . .	187
12.12 HD-LP-DOAS Mischungsverhältnisse vom 14.6.2010 bis 19.6.2020 . . . . .	188
12.13 HD-MAX-DOAS Messung von BrO und HCHO am 28.1.2007 . . . . .	188
12.14 Für die HD-LP-DOAS Messungen verwendeten Reflektoren an ihren Stand- orten. . . . .	189
12.15 LP-DOAS Vogel-Siehler-Plot vom 13.6.2010 . . . . .	190
12.16 LP-DOAS Vogel-Siehler-Plot vom 14.6.2010 00:19 Uhr . . . . .	191
12.17 LP-DOAS Vogel-Siehler-Plot vom 15.6.2010 06:48 Uhr . . . . .	192
12.18 LP-DOAS Vogel-Siehler-Plot vom 18.6.2010 00:17 Uhr . . . . .	193
12.19 LP-DOAS Vogel-Siehler-Plot vom 18.6.2010 14:30 Uhr . . . . .	194
12.20 Vorwärts-Rekonstruktion der Luftmassen vom 10.-13. Juni 2010 „P399“ . .	195
12.21 Vorwärts-Rekonstruktion der Luftmassen vom 12. Juni 2010 „P399“ . . .	196
12.22 Rückwärtss-Rekonstruktion der Luftmassen vom 10.-11. Juni 2010 . . . .	197
12.23 Rückwärtss-Rekonstruktion der Luftmassen vom 12.-13. Juni 2010 . . . .	198
12.24 Rückwärtss-Rekonstruktion der Luftmassen vom 14.-15. Juni 2010 . . . .	199
12.25 Rückwärtss-Rekonstruktion der Luftmassen vom 16.-17. Juni 2010 . . . .	200
12.26 Rückwärtss-Rekonstruktion der Luftmassen vom 18.-19. Juni 2010 . . . .	201



# Tabellenverzeichnis

5.1	Lichtstärke-Parameter der verwendeten Spektrometer im Überblick . . . . .	33
7.1	Wirkungsquerschnitte Mini-MAX-DOAS Oktober 2006 für den ersten Durchlauf. . . . .	80
7.2	Zugewiesene Literaturwirkungsquerschnitte Mini-MAX-DOAS Oktober 2006 für den ersten Durchlauf. . . . .	80
7.3	Wirkungsquerschnitte Mini-MAX-DOAS 2006-2008 „finale Einstellungen“. . .	81
7.4	Zugewiesene Literaturwirkungsquerschnitte Mini-MAX-DOAS 2006-2008 „finale Einstellungen“. . . . .	81
8.1	Messbereiche und Einstellungen des LP-DOAS. . . . .	112
8.2	Wirkungsquerschnitte LP-DOAS. . . . .	113
8.3	Zugewiesene Literaturwirkungsquerschnitte LP-DOAS Juni-November 2010. .	113



# Danksagung

Vielen Dank

- meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Ulrich Platt, dem ich für die Betreuung, Motivation und das große Maß an Unterstützung und Verständnis danke, dass er mir während der gesamten Dauer der Arbeit entgegen gebracht hat.
- dem Bundesministerium für Bildung und Forschung für die Finanzierung dieses Projektes.
- Dr. Lucy Capenter, Katie Read, James Lee und vielen anderen Mitarbeiter der University of East Anglia für die Technische Unterstützung und die Beherbergung meiner Messgerät, und das zur Verfügung stellen unzähliger Messdaten.
- meiner Freundin Ulrike Gerhard für die Unterstützung, die vielen hilfreichen Korrekturen, ohne die diese Arbeit mit absoluter Sicherheit unlesbar wäre.
- Johannes Lampel, der mir mit vielen kleinen und größeren Skripten, Verbesserungen in der DOAS-Auswertetechnik sowie bei allen mathematischen Fragen immer ein großer Rückhalt war.
- Dr. Denis Pöhler, der mich während der gesamten Dauer der Arbeit mit technischem Geschick und großer Tatkraft unterstützt hat. Ohne seine Hilfe wären die Lang-Pfad-DOAS-Messungen nicht möglich gewesen.
- Dr. Robert Holla und Familie für Hilfen aller Art, viele konstruktive Fachgespräche und eine tolle gemeinsame Zeit innerhalb und außerhalb des Campus.
- Selami Yilmaz für die vielen Zigaretten, zahlreichen Hilfen bei Origin und für die Erlaubnis der Nutzung seines Aerosol-Retrivals.
- Katja Grossmann für die aufopferungsvolle Unterstützung bei der Erhebung der Messdaten und Hilfe bei der Datenauswertung sowie den aufschlussreiche Fachgesprächen.
- Johannes Zihlke für die Hilfe mit MATLAB-Skripten.
- alle Kollegen des SOPRAN-Verbundprojektes für den Datenaustausch und die vielen Innovationen.
- (aus dem Helmholtz-Zentrum für Ozeanforschung Kiel ehemals IFM Geomar): Hermann Bange für die vorbildliche Organisation der SOPRAN-Treffen und vieler Schiffskampagnen, Birgit Quack, Steffen Fullbrügge, Björn Fiedler, Arne Közinger, Helmke Heppach, Caroline Löscher und allen anderen Mitarbeiter, die durch direkte oder indirekte Hilfe zu dieser Arbeit beigetragen haben. Danke für die unzähligen Messdaten die ich nutzen durfte.
- Bruno Faria und Luis Mendes für das Betreiben der CVAO und die Überwachung und Wartung der Instrumente
- Katrin Bluhm für die zur Verfügung gestellten Iodit- und Iodat-Messwerte, außerdem für ihre inspirierende und ausführliche Arbeit.

- Joachim Gerhard und allen anderen Korrekturlesern für die vielen Korrekturen.
- Stefan Schmidt, Martin Horbanski, Lara Penth, und allen Kollegen aus dem IUP Heidelberg für tolle Jahre an diesem Institut.
- meiner Mutter für ihre Unterstützung in allen Bereichen.

Hiermit erkläre ich, Jens Tschritter, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst habe und ausschließlich die angegebenen Hilfsmittel und Quellen benutzt habe.

Heidelberg, den 27.05.2013

---